



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

## “Geocronología $^{238}\text{U}$ – $^{234}\text{U}$ – $^{230}\text{Th}$ mediante Q-ICP-MS”

### T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
**MAESTRO EN CIENCIAS DE LA TIERRA**  
**RA**  
(GEOQUÍMICA Y PETROLOGÍA)

PRESENTA

**Ernesto Hernández Mendiola**

JURADO EXAMINADOR

DIRECTOR DE TESIS:	Dr. Juan Pablo Bernal Uruchurtu
PRESIDENTE:	Dr. Peter Schaaf
VOCAL:	Dr. Jesús Solé Viñas
SUPLENTE:	Dr. Luigi Solari
SUPLENTE:	Dr. Bodo Weber



Ciencias de la Tierra

MÉXICO D.F.

2010



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*A Bruno y Violeta*

*mi ánimo y fortaleza*

*Leslie, Gonzalo  
Gonzalo mi padre  
Flor mi madre*

*el cariño, consejos y apoyo*

*A mi nueva familia*

*Rosaura*

*Tanis, Angeles y Ángel*

## *Agradecimientos*

*Primero a la UNAM y al Posgrado en Ciencias de la Tierra.*

*A CONACYT por el apoyo económico otorgado mediante el proyecto "44016".*

*Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) por la beca asignada mediante el proyecto IN200811 para concluir con los trámites de titulación.*

*A mi tutor el Dr. Juan Pablo Bernal por compartir su conocimiento y experiencia.*

*A la M. en C. Elena Lounejeva Baturina por su apoyo en el laboratorio de Química Utlapura.*

*A mis amigos y compañeros de lugar: Berenice, Maricarmen, Federico; amigos: Sandra, Iván, Ricardo, Caro, Oliver, Fabián, Fabiola y Adriana.*

# CONTENIDO

	<i>I</i>
VOTOS	<i>VI</i>
DEDICATORIAS	<i>VIII</i>
AGRADECIMIENTOS	<i>X</i>
RESUMEN	<i>XI</i>
ABSTRACT	<i>XII</i>
ÍNDICE	<i>XIV</i>
ÍNDICE DE FIGURAS	<i>XV</i>
ÍNDICE DE TABLAS	<i>XVI</i>
ÍNDICE DE ECUACIONES	<i>XVII</i>
TÉRMINOS IMPORTANTES	

## RESUMEN

A pesar del potencial que presentan los isótopos de uranio y torio para ser utilizados como herramientas en estudios del Cuaternario, en México no se había intentado desarrollar una metodología para cuantificar estos isótopos en muestras naturales ni para realizar dataciones. En este estudio se ha desarrollado una metodología analítica para determinar la composición isotópica de uranio y torio, así como para determinar edades mediante el análisis del desequilibrio isotópico en la serie de decaimiento  $^{238}\text{U}$  mediante Q-ICP-MS acoplado a un desolvatador APEX-Q como sistema de introducción de muestra. Las determinaciones realizadas en los materiales de referencia NIST SRM 960 y ALH (este último en equilibrio secular), demostraron que la precisión analítica es adecuada para fines geocronológicos, y que la exactitud de las determinaciones está dentro del error de los valores aceptados para la composición isotópica de estos materiales. Así mismo, en este estudio se caracterizaron dos trazadores, uno de uranio ( $^{233}\text{U}$ ) y uno de torio ( $^{229}\text{Th}$ ) con los que se pudo cuantificar apropiadamente  $^{230}\text{Th}$  y  $^{234}\text{U}$  en muestras naturales mediante dilución isotópica. De tal forma, para muestras de 500-600 ng de  $^{238}\text{U}$  en 13 mL (~50 ppb U) se obtiene una precisión de ~3 ‰ para  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  y de ~1 % para  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ . Finalmente se probó esta técnica de análisis isotópico en carbonatos naturales para determinar edades absolutas, con lo que se logró obtener edades para ocho muestras provenientes de dos estalagmitas. Las edades obtenidas por nuestra metodología concuerdan con las edades pronosticadas con los modelos de edades desarrollados con análisis por MC-ICP-MS en otro estudio.

## ABSTRACT

Uranium and thorium isotopes are widely used for Quaternary studies because of its potential as climate and dating tools. Despite this, a methodology for quantifying these in natural samples was not developed in Mexico until now. In this study we have developed an analytical methodology for measuring the isotopic composition of uranium and thorium, using inductively coupled plasma-quadrupole mass spectrometry (ICP-QMS). Isotope determinations in secular equilibrium and NIST SRM 960 reference materials, demonstrate that the analytical precision is adequate for dating purposes, and the accuracy of the determinations is within error of accepted values for these materials. We characterized uranium ( $^{233}\text{U}$ ) and thorium ( $^{230}\text{Th}$ ) spikes, which were later used as spikes for isotope dilution analysis of  $^{230}\text{Th}$  and  $^{234}\text{U}$  in natural samples. The methodology produces routinely permil-level precision for  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  (~ 3 ‰) and 1% for  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$  for samples with 500-600 ng of uranium. This level of precision was attained by carefully measuring baseline conditions and background, correcting for biases from mass fractionation and ratio drifting using  $^{233}\text{U} - ^{229}\text{Th}$  spikes technique and reference materials bracketing method. The utility of our analytical technique is illustrated with the dating of two stalagmites previously dated by MC-ICP-MS. The results show that the ages obtained by Q-ICP-MS are consistent with those obtained by MC-ICP-MS.

# ÍNDICE

	Pág
<b>Capítulo 1</b>	
<b>Introducción</b> .....	1
<b>Capítulo 2</b>	
<b>Antecedentes</b> .....	4
2.1 Series de decaimiento radioactivo de U. ....	5
2.2 Decaimiento radioactivo en serie y sus expresiones matemáticas. ....	6
2.3 El sistema $^{238}\text{U}$ - $^{234}\text{U}$ - $^{230}\text{Th}$ . ....	8
2.4 Equilibrio secular y los procesos que causan el desequilibrio en las series de decaimiento de uranio. ....	10
2.5 Aplicaciones del método $^{238}\text{U}$ - $^{234}\text{U}$ - $^{230}\text{Th}$ . ....	11
2.6 Métodos analíticos. ....	12
2.7 Espectrometría $\alpha$ . ....	13
2.8 Espectrometría de masas. ....	14
2.9 Dilución Isotópica (DI). ....	15
2.10 Ventajas y limitaciones de los análisis mediante DI. ....	17
2.11 Materiales de referencia. ....	18
2.12 Q-ICP-MS y el modo de detección de iones. ....	19
2.13 Q-ICP-MS y el Fraccionamiento Másico Instrumental. ....	23
2.14 Desarrollo matemático utilizado para determinar las proporciones isotópicas $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ y $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ por DI. ....	26
<b>Capítulo 3</b>	
<b>Objetivos</b> .....	28
<b>Capítulo 4</b>	
<b>Materiales, métodos y metodologías</b> .....	28
4.1 Preparación y caracterización de los materiales de referencia NIST SRM 960 y Harwel Uraninite (ALH). ....	29
a) Preparación y caracterización del estándar de uranio NIST SRM 960 (Disolución "D-A"). ....	29
b) Preparación y caracterización del estándar de uranio y torio ALH (Disolución "D-B"). ....	30
4.2 Blancos analíticos y mezclas de lavado entre análisis. ....	30
4.3 Calibración del detector. ....	31
a) Tiempo muerto. ....	31
b) Modo de detección. ....	31
c) Discriminador de iones. ....	32
4.4 Corrección del Fraccionamiento Másico Instrumental. ....	32
4.5 Determinaciones de $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ y $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ en ALH y NIST SRM 960. ....	32
4.6 Preparación y caracterización de los trazadores $^{233}\text{U}$ y $^{229}\text{Th}$ . ....	33
a) Preparación. ....	33
b) Caracterización isotópica de los trazadores $^{233}\text{U}$ y $^{229}\text{Th}$ . ....	34
4.7 Preparación, acondicionamiento y análisis de muestras. ....	34

4.8	Determinaciones $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ y $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ en ALH después de la DI.	36
4.9	Fecha de carbonatos naturales: "El caso de las estalagmitas".	36
	a) Coyo 01, Coyo 04 y los modelos de edad – crecimiento.	36
	b) Datación de Coyo 01 y Coyo 04 mediante Q-ICP-MS.	39
<b>Capítulo 5</b>	<b>Resultados y discusión</b>	<b>41</b>
5.1	Caracterización de los materiales de referencia.	41
5.2	Blancos analíticos y mezclas de lavado del sistema de introducción de muestra.	43
5.3	Calibración del detector.	46
	a) Tiempo muerto.	46
	b) Modo de detección.	47
	c) Discriminador de iones.	48
5.4	Corrección del fraccionamiento másico instrumental.	50
5.5	Optimización instrumental del Q-ICP-MS.	53
	a) Adquisición de datos en el Q-ICP-MS: Los métodos de análisis isotópicos de uranio y torio.	53
	b) Sistema de introducción de muestra: APEX-Q Vs Cámara de nebulización.	54
	c) Bomba peristáltica: Velocidad Vs "Free Aspiration".	55
5.6	Determinaciones de la composición isotópica de uranio en NIST SRM 960 y AHL.	56
5.7	Caracterización isotópica de los trazadores.	60
5.8	Determinaciones $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ y $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ en ALH después de la Dilución Isotópica.	64
5.9	Datación de estalagmitas por series de uranio mediante Q-ICP-MS.	65
	a) Sitios de muestreo y determinaciones isotópicas.	65
	b) Cálculo de edades y comparaciones.	69
<b>Capítulo 6</b>	<b>Conclusiones y alcances</b>	<b>74</b>
<b>Capítulo 7</b>	<b>Referencias</b>	<b>76</b>

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Pág
1	Series de decaimiento de uranio. Modificado de Bourdon <i>et al.</i> , (2003). .....	5
2	Diagrama de isócronas U –Th. ....	9
3	Detector y la multiplicación de electrones. ....	20
4	Divergencia entre los diferentes modos de detección. Factor de proporcionalidad (PA) entre el modo pulsos y el modo análogo. ....	21
5	Modelo de edad – crecimiento de Coyo 01. Modificado de Hernández-Mendiola (2008). ....	38
6	Modelo de edad – crecimiento para Coyo 04. ....	39
7	Curva de calibración preparada a partir del estándar comercial SPEX utilizada para corregir las concentraciones de las disoluciones patrón. ....	41
8	Análisis de ácido nítrico 2 % en recipientes que permanecieron en lixiviación. Análisis de los isótopos más abundantes de U y Th en función del numero de recipiente. ....	44
9	Prueba de las mezclas de limpieza del sistema de introducción de muestra. ....	46
10	Tiempo muerto. ....	47
11	Calibración del detector ....	47
12	Comportamiento del discriminador de iones con la variación del voltaje. ....	48
13	Pruebas del voltaje del discriminador.....	49
14	Fraccionamiento Másico Instrumental para $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ predicho con el FMI de $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ . ....	50
15	Fraccionamiento Másico Instrumental de $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ predicho con el FMI de $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ . ....	52
16	Fraccionamiento Másico Instrumental de $^{229}\text{Th}/^{230}\text{U}$ predicho con el FMI de $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ . ....	52
17	Pruebas del sistemas de introducción de muestra APEX-Q Vs Cámara de nebulización.....	54
18	Pruebas de velocidad de la Bomba peristáltica.....	55
19	Precisión de las determinaciones isotópicas en función de la concentración. ....	57
20	Análisis rutinarios de la composición isotópica de uranio ( $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ ) ordenados con relación al avance en la optimización instrumental. ....	58
21	Análisis rutinarios de la composición isotópica de uranio ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) ordenados con relación al avance en la optimización instrumental. ....	59
22	Resultados de la composición isotópica del trazador de uranio. ....	62
23	Resultados de la composición isotópica del trazador de torio. .....	63
24	Determinaciones $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ y $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ en ALH después de la dilución isotópica. (Muestras preparadas por duplicado). ....	64
25	Coyo 01, Coyo 04 y sus sitios muestreo.....	66
26	Diagrama de isócronas para las muestras de Coyo 01 y Coyo 04. ....	68
27	Comparación de las edades obtenidas para Coyo 01.....	71
28	Comparación de las edades obtenidas para Coyo 04.....	71

# ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Pág
1	Desarrollo matemático de la corrección entre el modo conteo de pulsos y el modo análogo para los isótopos de uranio. ....	22
2	Características de fábrica de las disoluciones trazadoras. ....	33
3	Concentraciones finales de las disoluciones trazadoras. ....	34
4	Edades obtenidas por MC-ICP-MS en la ANU. ....	37
5	Caracterización de las concentraciones de los materiales de referencia SRM 960 y ALH. ....	42
6	Pruebas de lixiviación de $^{238}\text{U}$ y $^{232}\text{Th}$ en los recipientes utilizados para los análisis. ....	43
7	Características instrumentales óptimas. ....	57
8	Resultados de la composición isotópica absoluta del trazador de uranio. ....	61
9	Resultados de la composición isotópica absoluta del trazador de torio. ....	61
10	Sitios de muestreo en las estalagmitas. ....	65
11	Resultados de las determinaciones isotópicas en carbonatos después de la DI. ..	67
12	Edades calculadas con Isoplot 2.49 y edades pronosticadas con los modelos de edades. ....	70
13	Edades obtenidas con MC-ICP-MS y edades obtenidas con Q-ICP-MS. ....	72

# ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación		Pág
1	Tasa de decaimiento para el isótopo A. ....	6
2	Número de átomos del isótopo A. ....	7
3	Tasa de decaimiento para el isótopo B. ....	7
4	Tasa de decaimiento para el isótopo en función de la tasa de decaimiento del isótopo A. ....	7
5	Número de átomos del isótopo B. ....	7
6	Solución del tipo Bateman para el número de átomos del isótopo B. ....	7
7	Número de átomos del isótopo C. ....	8
8	Relación de actividades de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ después de aplicar las ecuaciones 2- 6. ....	8
9	Ecuación que representa el sistema $^{238}\text{U} - ^{234}\text{U} - ^{230}\text{Th}$ . ....	9
10	Número de átomos del isótopo $^{230}\text{Th}$ . ....	10
11	Derivación de la ecuación 10 asumiendo que $\lambda_{230} \approx \lambda_{230} - \lambda_{238}$ . ....	10
12	Derivación de la ecuación 11 asumiendo $t = \infty$ . ....	10
13	Equilibrio secular. ....	10
14	Ecuación general de dilución isotópica. ....	17
15	Ecuación general de la corrección del Fraccionamiento Másico Instrumental (FMI). ....	24
16	Ecuación del FMI expresada para los isótopos de uranio. ....	24
17	Igualdad entre el FMI de $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ y el FMI de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ . ....	24
18	Expresión para obtener el valor $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ corregido por FMI. ....	25
19	Derivación de la ecuación 15 por sustitución directa de un FMI conocido. ....	25
20	Ecuación de dilución isotópica expresada para la relación $^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$ . ....	26
21	Ejemplo de obtención del factor $Q_{235}$ para la relación $^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$ . ....	27
22	Ecuación general para el cálculo del tiempo muerto del detector. ....	31
23	Cálculo del FMI teórico de la relación $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ mediante el FMI que presenta la relación $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ . ....	51
24	Cálculo del FMI teórico de la relación $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ mediante el FMI que presenta la relación $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ . ....	52

# TÉRMINOS IMPORTANTES

$\lambda_A$	Constante de decaimiento del isótopo A.
$N_A$	Numero de átomos del isótopo A.
[A]	Actividad del isótopo A.
ppb	partes por billón (ng/g).
$\tau$	Tiempo muerto.
PA	Factor de proporcionalidad entre el modo pulsos y modo análogo.
FMI	Fraccionamiento Másico Instrumental.
DI	Dilución Isotópica.
DII	Dilución Isotópica Inversa.
MAI	Método(s) de análisis isotópico.
Ka A. P.	Kilo años (años $\times 10^3$ ) antes del presente.
Coyo 01	Estalagmita 01 de la cueva Coyochochico.
Coyo 04	Estalagmita 04 de la cueva Coyochochico.

s

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}}$$

Desviación estándar de la muestra;

SE<sub>s</sub> Error estándar de la desviación estándar;  $SE_s = \frac{s}{\sqrt{2n}}$ .

2SE<sub>s</sub> Dos veces el error estándar de la desviación estándar;  $2SE_s = 2\left(\frac{s}{\sqrt{2n}}\right)$ .

% DER ó % RSD. Desviación estándar relativa;  $\%RSD = \frac{s}{x} (100)$ .

## 1. INTRODUCCIÓN.

A lo largo de la escala geológica, el Cuaternario además de ser uno de los periodos más estudiados, es probablemente uno de los periodos climáticamente más interesantes. Abarcando los últimos 2.5 millones de años e incluyendo el Pleistoceno y Holoceno, este periodo es de gran interés debido a que incluye marcadas oscilaciones climáticas a nivel global (Winograd *et al.*, 1992) así como el desarrollo de los cambios evolutivos más importantes para los homínidos, entre otros aspectos (Williams *et al.*, 1998).

Actualmente, entender el ritmo y los efectos en el medio ambiente de estas variaciones en el sistema climático, es una preocupación importante para la ciencia. Ya sea para estudiar un episodio climático en particular, estimar la velocidad de un proceso geológico, para determinar la edad de un artefacto o restos de una cultura necesitamos tener la capacidad de establecer una cronología absoluta de eventos.

La necesidad de establecer una geocronología de eventos llevó al desarrollo de distintos métodos de datación, entre los cuales, podemos mencionar los isotópicos (los cuales pueden estimar el cambio en la composición isotópica debido al decaimiento radioactivo o medir los efectos secundarios provocados por los átomos al decaer radioactivamente, por ejemplo el daño en un cristal como “trazas de fisión”) y los métodos de correlación (los cuales establecen una edad relativa utilizando procesos geológicos que dependen del tiempo, por ejemplo el paleomagnetismo o la estratigrafía), entre otros.

En estudios del Cuaternario, la datación por carbono radioactivo ( $^{14}\text{C}$ ) es uno de los métodos isotópicos más utilizado debido principalmente a que es una técnica no destructiva (ya que se pueden obtener edades hasta con ~1 mg de muestra con algunos espectrómetros como el AMS), y a que comúnmente se cuenta con la suficiente cantidad de materia orgánica para su fechamiento; sin embargo cuando se requiere ir más allá de los 50 Ka (debido a que el tiempo de vida media del  $^{14}\text{C}$

es de 5,730 años), cuando no se cuenta con materia orgánica o ésta se encuentra alterada, el método por  $^{14}\text{C}$  queda limitado.

Por otro lado, un método que se ha utilizado recientemente para estudios geocronológicos del Cuaternario es el análisis de los isótopos de las series de desequilibrio de uranio (tales como  $^{234}\text{U}$  y  $^{230}\text{Th}$ ). Sin embargo debido a su baja abundancia en la naturaleza y a la falta de instrumentación con la suficiente sensibilidad para cuantificarlos precisamente, no se habían utilizado como isótopos cronómetros. No obstante, el desarrollo de instrumentación con mayor sensibilidad permitió determinar la abundancia isotópica de elementos como el uranio y el torio con alta precisión superando el obstáculo de las bajas abundancias y vidas medias breves de algunos isótopos.

Durante gran parte del siglo XX, la única forma de cuantificar isótopos radioactivos era por el análisis de la radiación que emitían ( $\alpha$ ,  $\beta$  ó  $\gamma$ ), y debido a la a la baja penetración de la radiación  $\alpha$ , la técnica más utilizada en ese tiempo fue la espectrometría  $\alpha$ , sin embargo dicha técnica requería de grandes cantidades de muestra y tiempos de análisis largos. A finales de los años 80, los isótopos más abundantes de la cadena de decaimiento de uranio 238 ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$  y  $^{230}\text{Th}$ ), pudieron ser medidos de manera confiable mediante espectrometría de masas con ionización térmica –TIMS– (Edwards *et al.*, 1986), con lo que se tenía una nueva metodología de datación para el Cuaternario, con una mejor precisión instrumental y con un menor requerimiento de muestra para el análisis.

A finales del siglo XX y principios del XXI, los métodos mediante espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado (ICP-MS) fueron desarrollándose y mejorando, obteniendo numerosas ventajas sobre TIMS con relación al tiempo de análisis, cantidad de muestra así como las características instrumentales. De tal forma, en los últimos años los métodos más precisos para la cuantificación de isótopos de uranio y torio se realizan mediante ICP-MS con multicolector (MC). Sin embargo, estudios recientes han demostrado que dichos análisis isotópicos

pueden realizarse también mediante ICP-MS con cuadrupolo (Q) como selector de iones (Shen *et al.* 2006) reduciendo los costos de la instrumentación.

De esta manera, en las últimas dos décadas, la confianza en la cuantificación de isótopos de uranio y torio y en su uso para determinar edades absolutas, ha ido fortaleciéndose rápidamente, hasta el punto de ser una herramienta importante para estudios del Cuaternario. A pesar de lo anterior, en México no se había intentado analizar la composición isotópica de uranio y torio ni se habían desarrollado las bases metodológicas del método  $^{238}\text{U} - ^{234}\text{U} - ^{230}\text{Th}$  para datar.

De este modo, el presente trabajo tiene la finalidad de implementar en México la metodología para cuantificar isótopos de uranio y torio, así como para realizar dataciones  $^{238}\text{U} - ^{234}\text{U} - ^{230}\text{Th}$  por Q-ICP-MS en carbonatos mediante el análisis del desequilibrio isotópico en la serie de decaimiento de  $^{238}\text{U}$ .

Para lograr lo anterior, se desarrolló una técnica de análisis isotópico en Q-ICP-MS con la suficiente exactitud y precisión para datar. Para la optimización instrumental y para dar trazabilidad a la metodología, se prepararon y analizaron materiales de referencia de composición isotópica conocida. Así mismo, para la cuantificación de los isótopos de U y Th se utilizó la metodología de dilución isotópica, para lo cual se calibraron en concentración y abundancia isotópica dos trazadores, uno de uranio ( $^{233}\text{U}$ ) y otro de torio ( $^{229}\text{Th}$ ). En último lugar se determinaron edades  $^{238}\text{U} - ^{234}\text{U} - ^{230}\text{Th}$  por Q-ICP-MS para dos estalagmitas y se compararon con edades obtenidas por MC-ICP-MS.

## 2. ANTECEDENTES

Durante el siglo pasado, el campo de las Ciencias de la Tierra experimentó dos grandes avances para su entendimiento. El primero fue el reconocimiento de la edad de la Tierra y el segundo fue La Teoría de Tectónica de Placas. Dichos avances, llevaron a la Geología de sus orígenes descriptivos a establecerse como una Ciencia de la Tierra cualitativa y cuantitativa (Bourdon *et al.* 2003).

Para cualquier ciencia y en particular para las Ciencias de la Tierra, las escalas de tiempo son de central importancia. Sin embargo, hasta hace algunas décadas, el estudio de escalas de tiempo en las Ciencias de la Tierra estuvo restringido a la búsqueda de la antigüedad de nuestro planeta. Dichos estudios utilizaban como herramientas una gran variedad de isótopos cronómetros de distintos elementos para descifrar el origen y evolución de nuestro planeta. No obstante, el entendimiento de los procesos físicos y químicos que han gobernado la evolución climática incluso para uno de los periodos más estudiados como el Cuaternario aún no se ha completado del todo, debido a que algunos de estos procesos ocurren a escalas de tiempo menores que 200 Ka (semejantes al alcance temporal de  $^{238}\text{U} - ^{230}\text{Th}$ ) y los cuales no se pueden precisar con muchos de los métodos comúnmente utilizados (como U – Pb o Ar – Ar). Debido a lo anterior, desde hace algunas décadas se ha optado por utilizar los isótopos de U y Th de las series de desequilibrio isotópico, ya que estos proveen herramientas con la adecuada resolución temporal como para resolver este tipo de estudios sobre los procesos terrestres (Van Calsteren y Thomas, 2006).

Las series de decaimiento de uranio contienen isótopos radioactivos de muchos elementos (particularmente de U, Th, Pa, Ra y Rn). Las diferencias geoquímicas entre estos elementos ocasionan que los isótopos radioactivos y radiogénicos de la cadena puedan ser fraccionados en distintos ambientes geológicos, mientras que las diferentes vidas medias de dichos isótopos

permiten investigar cuando ocurrieron estos procesos con escalas de tiempo que van desde días hasta más de  $10^5$  años (Bourdon *et al.* 2003).

De tal forma, las series de uranio han revolucionado las Ciencias de la Tierra debido a que ofrecen una delimitación cuantitativa de muchos de los procesos que tuvieron lugar en la Tierra durante los últimos 500,000 años.

### 2.1 Series de decaimiento radioactivo de U.

Existen dos cadenas de decaimiento radioactivo de origen natural para uranio, cada una comienza con un núclido actínido ( $^{238}\text{U}$  y  $^{235}\text{U}$ ) y termina con un isótopo estable de plomo (Figura 1).

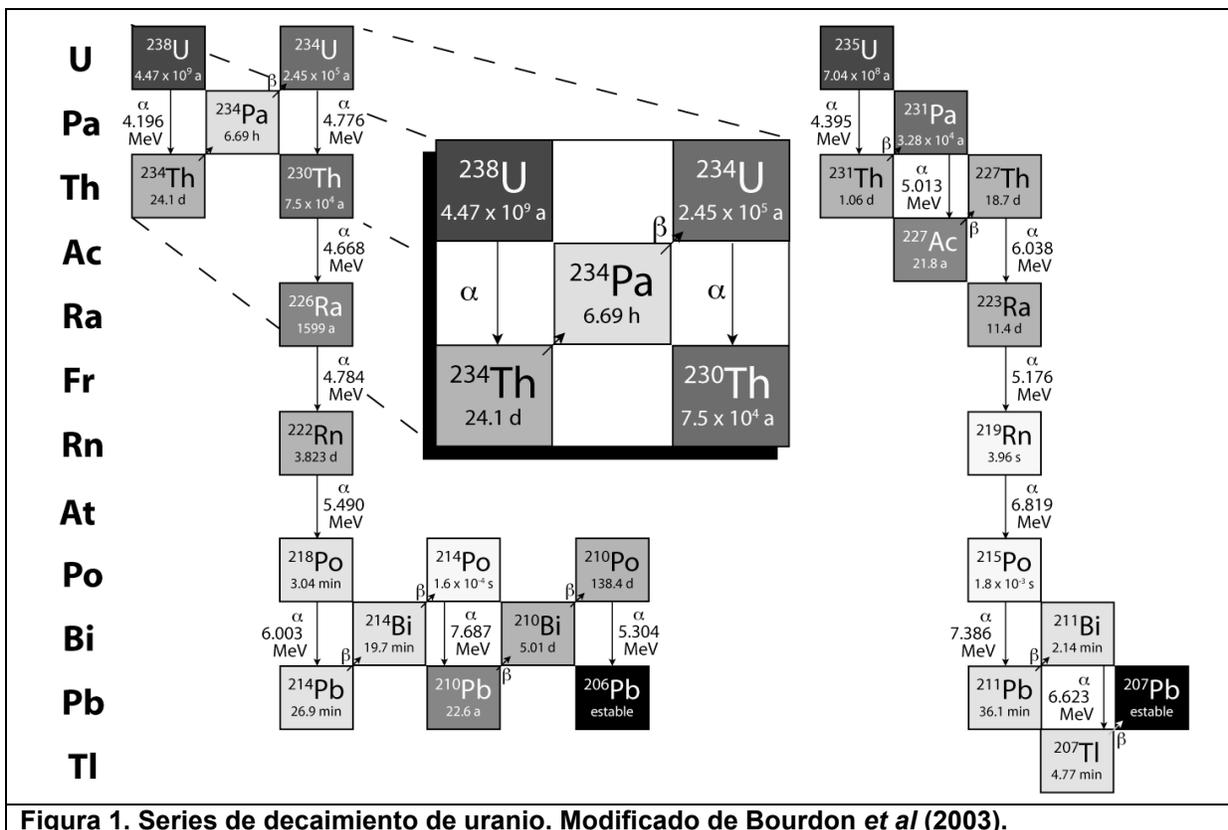


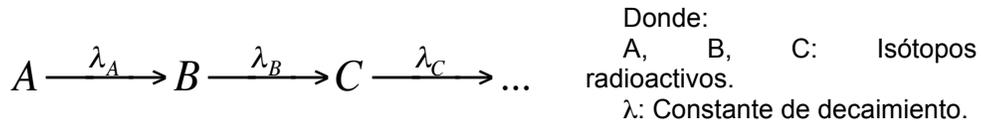
Figura 1. Series de decaimiento de uranio. Modificado de Bourdon *et al* (2003).

Los miembros que forman dichas cadenas presentan vidas medias que pueden ir desde unos cuantos microsegundos hasta miles de millones de años;

no obstante es importante mencionar que en todos los casos, el primer isótopo padre tiene una vida media mucho más larga que todos los miembros intermedios en la cadena (por ejemplo  $^{238}\text{U}$ , Figura 1). Por sus características físicas y químicas, los isótopos de la cadena de decaimiento de  $^{238}\text{U}$  comúnmente utilizados para dataciones son:  $^{238}\text{U}$ , ( $t_{1/2} = 4.4683 \pm 0.0024$ ) $\times 10^9$  años (Jaffey *et al.*, 1971);  $^{234}\text{U}$ ,  $t_{1/2} = 245,250 \pm 490$  años (Cheng *et al.*, 2000);  $^{230}\text{Th}$ ,  $t_{1/2} = 75,690 \pm 230$  años (Cheng *et al.*, 2000). El gran tiempo de vida media de estos isótopos hace que puedan ser utilizados en investigaciones de diversos procesos geológicos, los cuales ocurren a escalas de tiempo similares a las del periodo de decaimiento del isótopo.

**2.2 Decaimiento radioactivo en serie y sus expresiones matemáticas.**

En una serie de decaimiento, donde un isótopo A decae radioactivamente para formar un isótopo B y el cual a su vez decae para formar C,



la tasa de decaimiento del isótopo padre “A” definida para un número de átomos determinado ( $N_A$ ), se puede expresar:

$$-\frac{dN_A}{dt} = \lambda_A N_A \qquad \text{Ecuación 1}$$

donde  $\lambda_A$  es la constante de decaimiento del isótopo “A” la cual se relaciona con el tiempo de vida media por  $\lambda_A = \frac{\ln 2}{t_{1/2}^A}$  y “ $\lambda_A N_A$ ” se define como la “actividad” del isótopo A, representándose con corchetes “[A]”.

Después de integrar la Ecuación 1 se obtiene la Ecuación 2, la cual expresa el número de átomos del isótopo A al tiempo t, en términos de la cantidad inicial de átomos ( $N_A^0$ ) y su constante de decaimiento  $\lambda_A$ .

$$N_A = N_A^0 e^{-\lambda_A t} \quad \text{Ecuación 2}$$

Así mismo, se puede expresar la tasa de decaimiento del isótopo B, la cual está en función de dos términos, la tasa de su formación a partir de A, así como por la tasa de su propio decaimiento, según la ecuación

$$\frac{dN_B}{dt} = \lambda_A N_A - \lambda_B N_B \quad \text{Ecuación 3}$$

sustituyendo la Ecuación 2 en la Ecuación 3 e igualando a 0, se obtiene la Ecuación 4, del tipo lineal diferencial de primer grado

$$\frac{dN_B}{dt} + \lambda_B N_B - \lambda_A N_A^0 e^{-\lambda_A t} = 0 \quad \text{Ecuación 4}$$

después de resolver la ecuación diferencial se tiene

$$N_B = \frac{\lambda_A}{\lambda_B - \lambda_A} N_A^0 (e^{-\lambda_A t} - e^{-\lambda_B t}) + N_B^0 e^{-\lambda_B t} \quad \text{Ecuación 5}$$

donde el primer término de la ecuación describe la formación del isótopo B a partir de la desintegración del isótopo A, mientras que el segundo término describe el decaimiento radioactivo del isótopo B.

Si se asume que la cantidad inicial de átomos de B ( $N_B^0$ ) es cero o muy cercano a cero, la solución sería del tipo Bateman (Bateman, 1910) y se puede escribir:

$$N_B = \frac{\lambda_A}{\lambda_B - \lambda_A} N_A^0 (e^{-\lambda_A t} - e^{-\lambda_B t}) \quad \text{Ecuación 6}$$

Así mismo, para el caso del isótopo C en la serie de decaimiento considerada en los párrafos anteriores, el número de átomos  $N_C$  se puede expresar de la siguiente manera:

$$N_C = \frac{\lambda_A \lambda_B N_A^0}{\lambda_B - \lambda_A} \left( \frac{e^{-\lambda_A t} - e^{-\lambda_C t}}{(\lambda_C - \lambda_A)} - \frac{e^{-\lambda_B t} - e^{-\lambda_C t}}{(\lambda_C - \lambda_B)} \right) \quad \text{Ecuación 7}$$

la cual es la solución de Bateman para el caso del tercer miembro de la cadena de decaimiento y en donde no hay isótopos hijos al inicio (Zou, 2007).

### 2.3 El sistema $^{238}\text{U} - ^{234}\text{U} - ^{230}\text{Th}$ .

La cadena de decaimiento radioactivo de  $^{238}\text{U}$  así como el sistema  $^{238}\text{U} - ^{234}\text{U} - ^{230}\text{Th}$ , se detalló en la Figura 1.

De forma simplificada, este sistema se puede escribir :

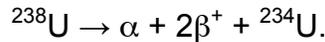
- $^{238}\text{U} \rightarrow ^{234}\text{U} + \alpha \quad t_{1/2} = (4.4683 \pm 0.0024) \times 10^9 \text{ años (Jaffey et al., 1971)}$ .
- $^{234}\text{U} \rightarrow ^{230}\text{Th} + \alpha \quad t_{1/2} = 245,250 \pm 490 \text{ años (Cheng et al., 2000)}$ .
- $^{230}\text{Th} \rightarrow ^{226}\text{Ra} + \alpha \quad t_{1/2} = 75,690 \pm 230 \text{ años (Cheng et al., 2000)}$ .

donde la partícula  $\alpha$  equivale a un ión de helio doble cargado ( $^4\text{He}^{2+}$ ).

Debido a que los decaimientos de



tienen vidas medias de 24.1 días y 6.69 horas, respectivamente (Audi et al., 1997), se considera que



Aplicando las Ecuaciones 2 - 6 a  $^{238}\text{U} \rightarrow ^{234}\text{U}$  y reorganizando tenemos:

$$\left[ \frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right] = \left( \left[ \frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right]_0 - 1 \right) \times e^{-\lambda_{234} t} \quad \text{Ecuación}$$

o también se puede escribir:

8

$$\delta^{234}\text{U} = \delta^{234}\text{U}_0 e^{-\lambda_{234} t}$$

donde los corchetes indican actividad o relación de actividades, el subíndice cero denota la relación de actividades inicial y  $\delta^{234}\text{U} = ([^{234}\text{U}/^{238}\text{U}] - 1) \times 1000$ .

Por otro lado, como consecuencia de la estrecha interrelación entre los principales miembros del sistema  $^{238}\text{U} - ^{230}\text{Th}$ , las Ecuaciones 2, 5 y 7 no son

independientes y forman parte de un sistema de ecuaciones diferenciales cuya solución es (Broecker, 1963):

$$\left[ \frac{^{230}\text{Th}}{^{238}\text{U}} \right] = 1 - e^{-\lambda_{230}t} + \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} \times \left[ \left[ \frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right] - 1 \right] \times \left( 1 - e^{-(\lambda_{234} - \lambda_{230})t} \right)$$

o también

$$\left[ \frac{^{230}\text{Th}}{^{238}\text{U}} \right] = 1 - e^{-\lambda_{230}t} + \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} \times \left( \frac{\delta^{234}\text{U}}{1000} \right) \times \left( 1 - e^{-(\lambda_{234} - \lambda_{230})t} \right)$$

Ecuación 9

La única forma de resolver la Ecuación 9 es de forma iterativa para t y determinar una edad a partir de las relación  $[^{234}\text{U}/^{238}\text{U}]$  o  $\delta^{234}\text{U}$  y la relación  $[^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}]$ , con lo que dicha edad no representa el último evento de fraccionamiento sino que registra cuando se cerró el sistema  $^{230}\text{Th}$  y  $^{238}\text{U}$ . La Figura 2 muestra una solución gráfica de la Ecuación 9 como un diagrama de isocronas, en ella se observa que la edad se da en términos de la proporción de actividades  $[^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}]$  (eje horizontal), mientras que el eje vertical representa la evolución isotópica del sistema en términos de las actividades de  $[^{234}\text{U}/^{238}\text{U}]$ .

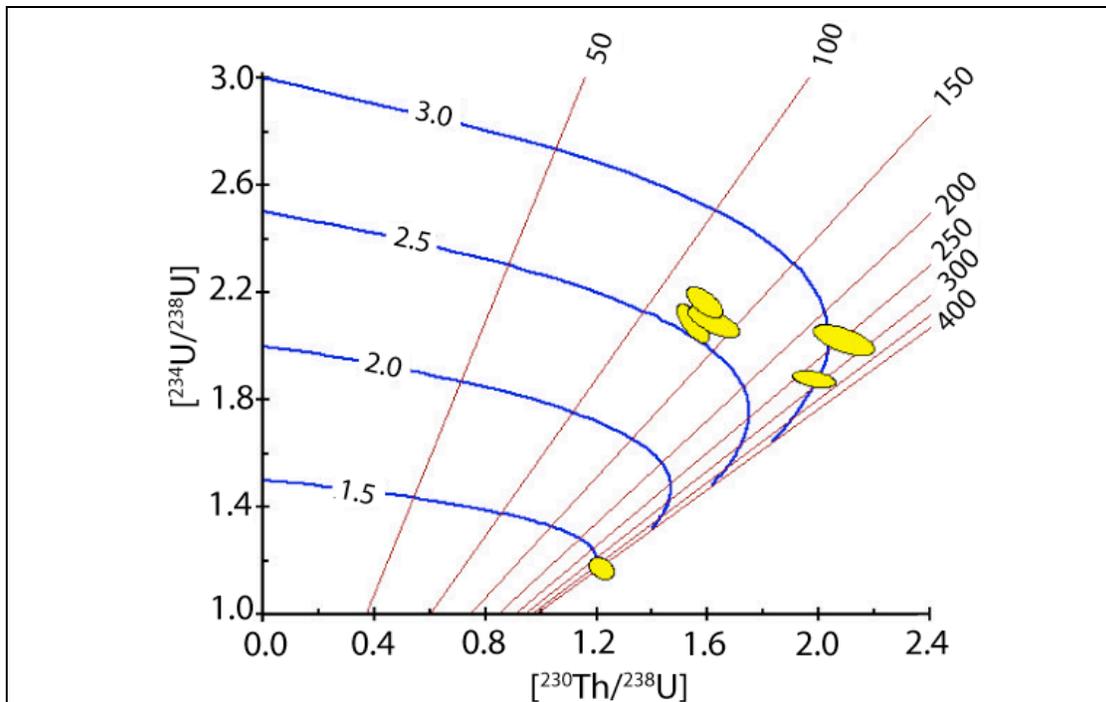


Figura 2. Diagrama de isócronas U – Th. El eje horizontal representa la edad en términos de  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$  y el eje vertical representa la evolución isotópica del sistema en términos de  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Modificado de Manual para el usuario Isoplot/Ex 2.49 (Ludwig y Titterton, 1994).

**2.4 Equilibrio secular y los procesos que causan el desequilibrio en las series de decaimiento de uranio.**

Una característica importante de las cadenas o series de decaimiento radioactivo es que en condiciones normales, la tasa de formación de un isótopo es igual a su tasa de desintegración, por lo que no se aprecia un cambio significativo en las abundancias absolutas y relativas de los isótopos padre e hijo. Sin embargo, para que este proceso pueda ocurrir, se requiere que varias vidas medias transcurran.

Lo anterior se puede explicar mejor con el ejemplo del sistema  $^{238}\text{U} - ^{230}\text{Th}$  en la cadena de decaimiento de  $^{238}\text{U}$ . Si se aplican las ecuaciones 2 – 7 para conocer el número de átomos de  $^{230}\text{Th}$ , la solución del tipo Bateman es:

$$^{230}\text{Th} = \frac{\lambda_{238}}{\lambda_{230} - \lambda_{238}} ^{238}\text{U}_0 (e^{-\lambda_{238}t} - e^{-\lambda_{230}t}) \quad \text{Ecuación 10}$$

Debido al gran  $t_{1/2}$  de  $^{238}\text{U}$ ,  $\lambda_{238}$  es significativamente más pequeña que  $\lambda_{230}$ , de tal forma  $\lambda_{230} - \lambda_{238} \approx \lambda_{230}$  y sustituyendo en la Ecuación 10, tendríamos:

$$^{230}\text{Th} = \frac{\lambda_{238}}{\lambda_{230}} ^{238}\text{U}_0 (e^{-\lambda_{238}t} - e^{-\lambda_{230}t}) \quad \text{Ecuación 11}$$

Por otro lado, si el tiempo  $t$  es lo suficientemente grande, el término  $e^{-\lambda_{230}t}$  tiende a cero. Con lo que la Ecuación 11 se puede escribir:

$$^{230}\text{Th} = \frac{\lambda_{238}}{\lambda_{230}} ^{238}\text{U}_0 e^{-\lambda_{238}t} \quad \text{y como} \quad ^{238}\text{U} = ^{238}\text{U}_0 e^{-\lambda_{238}t}$$

entonces,

$$^{230}\text{Th} = \frac{\lambda_{238}}{\lambda_{230}} ^{238}\text{U} \quad \text{Ecuación 12}$$

En consecuencia, lo anterior se puede expresar como:

$$\lambda_{238} ^{238}\text{U} = \lambda_{230} ^{230}\text{Th} \quad \text{o también} \quad \text{Ecuación 13}$$

$$[^{238}\text{U}] = [^{230}\text{Th}]$$

lo cual expresa que, para que una serie de decaimiento se encuentre en equilibrio secular, todos los isótopos de la cadena deben tener las mismas actividades. De tal forma, el sistema que satisface dicha condición, se dice que se encuentra en equilibrio radioactivo o equilibrio secular (Zou, 2007), y formalmente el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio secular es de diez  $t_{1/2}$  del isótopo hijo.

Con base en lo anterior se puede decir que, la datación utilizando series de uranio se basa en determinar que tan cerca o lejos del equilibrio secular se encuentra cierta composición isotópica, es decir, a partir de mediciones del desequilibrio isotópico en las cadenas de decaimiento, es posible estimar hace cuanto se incorporó el  $^{238}\text{U}$  al sistema y éste se cerró, con la ventaja de que no se necesita saber la concentración inicial (al momento del fraccionamiento) del isótopo padre.

De tal forma, los procesos que pueden causar el desequilibrio en las series de decaimiento de uranio y torio pueden ser físicos o químicos como por ejemplo disolución, intemperismo, adsorción, etc., los cuales pueden extraer o agregar isótopos padres o hijos al sistema causando el desequilibrio isotópico. Existen trabajos (Van Calsteren y Thomas, 2006; Ivanovich y Harmon, 1992) que discuten ampliamente sobre estos procesos y de ahí se comprende la amplia gama de aplicaciones que tiene el análisis de los isótopos de la series de decaimiento de uranio y torio.

## 2.5 Aplicaciones del método $^{238}\text{U} - ^{234}\text{U} - ^{230}\text{Th}$ .

El método  $^{238}\text{U} - ^{234}\text{U} - ^{230}\text{Th}$ , se utiliza para la datación de materiales carbonatados que se comportan como sistemas cerrados y aquellos con poca o nula contaminación de torio detrítico inicial (es decir,  $^{232}\text{Th}$ ). Los materiales preferidos para la datación mediante series de U son los carbonatos secundarios tales como: estalagmitas (Fairchild *et al.*, 2006; Holmgren *et al.*, 2003; Wang *et al.*, 2006), caliches, terrazas fluviales en carbonatos pedogénicos (Sharp *et al.*,

2003), travertinos (Eikenberg *et al.*, 2001), corales modernos (McCulloch y Mortimer, 2008) y fósiles (Stirling, 1995), entre otros. La preferencia sobre estos materiales se debe a que el ambiente en donde se forman, fracciona de manera cuantitativa el U del Th debido a que el uranio (como  $UO_2$ ) es más soluble que torio en ambientes acuosos con lo que es más sencillo su análisis e interpretación.

Por otro lado, existen trabajos (Bourdon *et al.*, 2003; Van Calsteren y Thomas., 2006; Ivanovich, 1992) que mencionan ejemplos de las diversas aplicaciones de las series de uranio a estudios ambientales, tal como dataciones en basaltos de las cordilleras oceánicas (MORB), sílica pedogenética, minerales secundarios de U y material de origen volcánico. También Zhao *et al.* (2009) menciona que mediante éste método se han podido datar eventos de mortalidad de corales, eventos de onda asociados con tsunamis y tormentas tropicales y terremotos del pasado.

Así mismo, los isótopos de uranio y torio también se han utilizado como indicadores de distintos procesos ambientales y geológicos entre los que se pueden mencionar los procesos de sedimentación y condiciones paleoceanográficas (Timothy, 2003), intemperismo e interacción agua-partícula en acuíferos así como establecer escalas de tiempo de los procesos en la cámara magmática (Bourdon *et al.*, 2003).

Por otro lado, recientemente se ha contemplado la posibilidad de datar mediante series de uranio conchas o caparazones, no obstante la cercanía de los organismos a ambientes con abundante material detrítico (suelos y sedimentos), dificultan la datación precisa de este tipo de materiales debido a la gran cantidad de  $^{232}\text{Th}$  incorporado.

## 2.6 Métodos analíticos.

Desde el punto de vista analítico, la cuantificación de  $^{234}\text{U}$  y  $^{230}\text{Th}$  es uno de los retos más difíciles para cualquier laboratorio de geocronología debido a la

baja abundancia y actividad de estos isótopos. La concentración promedio del U en la corteza terrestre es de tan sólo 2.7  $\mu\text{g/g}$ , y en las condiciones más favorables, la relación isotópica  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$  es  $1.696 \times 10^{-5}$  (en materiales que están cercanos al equilibrio secular). Lo anterior implica que, en una roca promedio, la concentración de  $^{230}\text{Th}$  puede llegar a ser cuando mucho de unos cuantos  $\mu\text{g/g}$ , mientras que el  $^{234}\text{U}$  puede estar 4 ó 5 veces más concentrado que el  $^{230}\text{Th}$  ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  es  $5.488 \times 10^{-5}$  para el equilibrio secular). De esta manera, la cuantificación de dichos isótopos requiere de infraestructura analítica de muy alta sensibilidad, así como de condiciones de trabajo de gran pureza.

Durante más de 40 años, la técnica tradicional para medir núcleos de las series de uranio era la espectrometría alfa ( $\alpha$ ) puesto que las técnicas de conteo de partículas beta ( $\beta$ ) y gama ( $\gamma$ ) no se utilizaban debido a la baja energía de la transición  $\beta$  y a la complejidad de los espectros de radiación  $\gamma$ .

De tal forma, la cuantificación de  $^{234}\text{U}$  y  $^{230}\text{Th}$  se llevó a cabo a partir de análisis del espectro de emisión de radiación  $\alpha$  emitida por estos isótopos, o sus isótopos hijos de mayor actividad (Dickin, 1995)

## 2.7 Espectrometría $\alpha$ .

Debido a la baja penetración de las partículas  $\alpha$  en la materia ( $\sim 0.1$  mm), los análisis realizados mediante esta técnica debían hacerse en películas delgadas, las cuales se colocaban en una gradilla dentro de una cámara de ionización al vacío. Así, si el potencial aplicado entre el cátodo y el ánodo se encontraba en cierto intervalo, el pulso eléctrico generado por la emisión de las partículas  $\alpha$  era proporcional a la energía cinética de aquellas partículas. La señal generada se colectaba en un analizador multicanal para registrar intervalos de cuentas como una función del nivel de energía. Por lo que para obtener errores de conteo de

$1\sigma = 1\%$  ( $\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}}$ ) se requerían cuentas totales de al menos  $10^4$  por cada

pico, lo cual se reflejaba en tiempos de análisis de por lo menos una semana para la mayoría de muestras (Dickin, 2005).

Dicha aproximación demostró ser de gran utilidad para el análisis y datación de especímenes donde no había limitación en la cantidad de muestra disponible, por ejemplo, rocas volcánicas jóvenes, o sus concentrados minerales. Sin embargo, debido a que la espectrometría  $\alpha$  requiere de cuando menos 100  $\mu\text{g}$  de U, mostró severas limitaciones para la datación de especímenes pequeños por ejemplo corales o estalagmitas, donde las bajas tasas de acumulación no permiten coleccionar suficiente material contemporáneo. De esta manera, incertidumbres en la edad cercanas al  $\pm 10\%$  ( $1\sigma$ ) son típicas para fechamientos U-Th de carbonatos secundarios utilizando espectrometría  $\alpha$  (p. ej: Latham *et al.*, 1986).

## 2.8 Espectrometría de masas.

El empleo de la espectrometría de masas en la datación empezó con la determinación de  $^{234}\text{U}$  y  $^{230}\text{Th}$  en fases minerales secundarias mediante espectrometría de masas con ionización térmica "TIMS" (Edwards *et al.*, 1986). Posteriormente, se efectuaron diversas mejoras instrumentales en la espectrometría de masas para mejorar la eficiencia en la ionización, el transporte y la detección. Con esto se introdujeron los plasmas inductivamente acoplados (ICP) como fuente de ionización (Houk *et al.*, 1980) y se incorporaron a equipos de sector magnético multicolectores MC-ICP-MS (Bradshaw *et al.*, 1989), logrando uno de los avances instrumentales más significativos en geocronología.

De tal forma, en los últimos años el progreso instrumental en ICP-MS se ha orientado a la datación de muestras que se encuentran próximas al equilibrio secular (Andersen *et al.*, 2004) lo que ha tenido como aliciente que actualmente se hayan podido fechar muestras considerablemente jóvenes mediante MC-ICP-MS (McCulloch y Mortimer, 2008).

Finalmente, hace algunos años se han analizado la concentración y composición isotópica de uranio en diferentes matrices mediante Q-ICP-MS (Mas, 2006) obteniendo niveles de precisión de por-mil (‰) en los análisis (Shen *et al.*, 2006) y alcanzando resultados comparables con los obtenidos mediante MC-ICP-MS, por lo que resulta de gran interés la utilidad de dichos análisis al campo de la geocronología.

### 2.9 Dilución Isotópica (DI).

Exceptuando los análisis por ablación láser, la cuantificación de isótopos de U y Th mediante ICP-MS se lleva a cabo siguiendo metodologías de dilución isotópica. El análisis por dilución isotópica fue una de las primeras técnicas en utilizar isótopos naturales para análisis químicos. El término dilución isotópica (DI) fue aplicado por primera vez en 1940 y desde entonces se han realizado diversas variaciones de la misma técnica (Fassett, 1995).

El fundamento detrás de la técnica de DI se deriva de la ecuación de balance de masa y el principio esencial de dicha técnica es la mezcla de una muestra natural con uno o varios isótopos de un elemento (naturales o sintéticos). Explicado con más detalle, una muestra que contiene un elemento en concentración desconocida pero con una composición isotópica conocida se mezcla con un trazador isotópico o "spike", el cual contiene una cantidad sabida de uno o varios isótopos del mismo elemento (que han sido enriquecidos artificialmente). Por lo general, el análisis de isótopos de U y Th mediante espectrometría  $\alpha$  requiere la adición de  $^{232}\text{U}$  y  $^{228}\text{Th}$ , cuyas vidas medias de 70 y 1.9 años respectivamente, con lo que son lo bastante activos como para poder cuantificarlos con gran precisión a partir de su espectro de decaimiento  $\alpha$ . Por otra parte, en la medición mediante espectrometría de masas se utilizan isótopos de mayor estabilidad y por lo tanto menos activos tales como  $^{233}\text{U}$  -  $^{236}\text{U}$  y  $^{229}\text{Th}$ , con vidas medias de 160,000, 23,000,000 y 7,900 años, respectivamente (por lo que su abundancia no presenta cambios aparentes).

En un análisis por DI, la composición isotópica del trazador debe ser conocida con exactitud previamente al análisis, por lo que comúnmente se calibran en concentración y composición isotópica. Cuando dicha calibración se realiza por análisis en el ICP-MS, las mediciones no pueden ser corregidas por el fraccionamiento isotópico debido a que no hay una proporción isotópica para ser utilizada como monitor de fraccionamiento. Por esto, se deben realizar numerosas mediciones de la composición isotópica del trazador y a partir de ellas se determina un promedio para cada isótopo, el cual se tomará como el valor aproximado de la abundancia del isótopo en el trazador (Dickin *et al.*, 1995). Por otro lado, la concentración del elemento en el trazador se calibra mediante dilución isotópica inversa (DII), en la cual se utilizan disoluciones estándares o materiales de referencia cuya composición isotópica es conocida con exactitud y en donde las concentraciones del elemento han sido controladas gravimétricamente.

Una vez mezcladas las cantidades de las disoluciones (muestra y trazador), la separación de la matriz y la preconcentración de los elementos se lleva a cabo mediante técnicas de intercambio iónico con resinas poliméricas tales como TRU-Spec® o UTEVA®. Como resultado de este proceso de purificación, se obtiene un concentrado de U y otro de Th, los cuales se miden mediante espectrometría de masas. De esta forma se obtiene la composición isotópica, así mismo esta composición puede ser utilizada para calcular la concentración desconocida del elemento en la muestra.

La metodología por DI se puede desarrollar en diversos espectrómetros de masas y con diversas fuentes de ionización tales como: ionización térmica (IT), ionización con plasma (IP) o impacto electrónico (IE). Sin embargo, el principio de la técnica siempre es la conservación de la masa después de la mezcla trazador-muestra. Teniendo esto en mente, se propuso la ecuación general de la DI:

$$R_{MX} = \frac{Ab_{SA}^1 N_{SA} + Ab_{SP}^1 N_{SP}}{Ab_{SA}^2 N_{SA} + Ab_{SP}^2 N_{SP}}$$

Donde:

$N_{SA}$  = Número de mol total del elemento en la muestra;

$N_{SP}$  = Número de mol total del elemento en el trazador;

$Ab_{SP}$  = Abundancia del isótopo 1 o 2 en el trazador;

$Ab_{SA}$  = Abundancia del isótopo 1 o 2 en la muestra;

$R_{MX}$  = Relación isotópica  $I_1/I_2$  en la mezcla, medida después de la DI.

Ecuación 14

En dicha ecuación se plantea que la relación isotópica R medida después de la DI, necesariamente es equivalente a la razón de la suma (muestra-trazador) de los isótopos ligeros sobre la suma (muestra-trazador) de los isótopos pesados.

## 2.10 Ventajas y limitaciones de los análisis mediante DI.

La principal limitante en la realización de análisis por DI es la capacidad de obtener uno o más trazadores isotópicos, la disponibilidad de infraestructura necesaria para el manejo de este tipo de sustancias y, en este tema, la pureza del trazador. Aunque las limitaciones relacionadas con la sensibilidad del método dependen del equipo utilizado, generalmente la limitante en este rubro radica en cuál es la menor cantidad de sustancia que se puede determinar con exactitud, con lo que la pureza del trazador representa la mayor limitante.

En contraste, una de las ventajas de utilizar análisis mediante DI en comparación con otros métodos, es la exactitud y precisión que proporciona en la determinación de concentraciones. Específicamente, los análisis por DI proporciona una mejora de 1 a 2 órdenes de magnitud en precisión en comparación con otras técnicas, lo cual equivale a un error (2SE) cercano o menor que 1 ‰ (Fassett, 1995).

Por último, realizar análisis de DI mediante Q-ICP-MS, tiene como ventajas principales los pocos pasos de preparación de la muestra, el corto tiempo de

análisis, la poca cantidad de muestra que se puede utilizar, así como la exactitud y precisión que se pueden alcanzar (Shen *et al.* 2006).

### 2.11 Materiales de referencia.

Como se ha mencionado con anterioridad, los materiales de referencia son necesarios para dar trazabilidad a los análisis, es decir poderlos referenciar a parámetros que son altamente conocidos. Comúnmente como referencias, se utilizan materiales que tienen composiciones isotópicas conocidas, en los cuales la concentración se puede controlar gravimétricamente y/o aquellos que han sido analizados con anterioridad por otros laboratorios. Algunos materiales que cumplen con estas características son:

- NIST SRM 960, que es un material de referencia preparado a partir de una barra de uranio metálico.
- ALH formalmente llamado HU-1, que es un material de referencia preparado a partir de polvo de uraninita.
- Algunos zircones con edades  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  y  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  concordantes, que muestran fuertes evidencias de que se han comportado como sistemas cerrados (Cheng, 2000).

El NIST SRM 960 es un estándar de uranio natural certificado por el NIST en pureza ( $99.975\% \pm 0.006\%$ ), en peso atómico de uranio (238.0289 g/mol) y en la proporción  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ , con un valor de  $137.88 \pm 0.01$  (Cali, 1972) y que no está en equilibrio secular. Sin embargo, otra proporción como  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  de dicho estándar, no está certificada por el NIST. No obstante, trabajos que recopilan diversos estudios en donde se discute el valor de esta proporción proponen el valor de  $(5.286 \pm 0.094) \times 10^{-5}$  ( $2\sigma$ ) para este material (Cheng *et al.*, (2000), el cual se utilizará en nuestro estudio.

Por otro lado, el material de referencia ALH se prepara a partir de polvo de uraninita proveniente del depósito Ranger localizado en el norte de Australia y con una edad de  $1,737 \pm 20$  millones de años (Ma) obtenida mediante U – Pb

(Ludwig *et al.*, 1987), por lo que se sabe que el uranio y el torio contenido en este material se encuentra *en equilibrio secular* (Ludwig *et al.*, 1992). Andersen *et al.* (2004), realizan una recopilación de trabajos en donde se han determinado las proporciones  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  y  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$  para Harwell Uraninite, no obstante, los valores  $(5.489 \pm 0.094) \times 10^{-5}$  ( $2\sigma$ ) y  $(1.699 \pm 0.028) \times 10^{-5}$  ( $2\sigma$ ) propuestos por Cheng *et al.* (2000) para dichas proporciones en éste material, son los que se utilizarán en este estudio.

### 2.12 Q-ICP-MS y el modo de detección de iones.

En la mayoría de las aplicaciones de la espectrometría de masas se desea medir en una misma muestra isótopos con diferentes abundancias; esta diferencia en la abundancia provocarán en el detector intensidades que pueden ir desde  $10^1$  cuentas por segundo (cps) hasta más de  $10^7$  cps. La capacidad de medir todas estas intensidades en un solo análisis, se busca especialmente al realizar determinaciones de proporciones isotópicas en donde un isótopo tiene una abundancia de 2 o 3 órdenes de magnitud mayor que el otro (p. Ej.,  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ).

En un sistema de detección con multiplicador de electrones se tienen dínodos acoplados para realizar la función de amplificar el haz iónico como una cascada de electrones (Figura 3). Así mismo, el detector se divide en dos zonas donde se podrá detectar el haz iónico amplificado, la zona de modo conteo de pulsos y la zona de modo análogo.

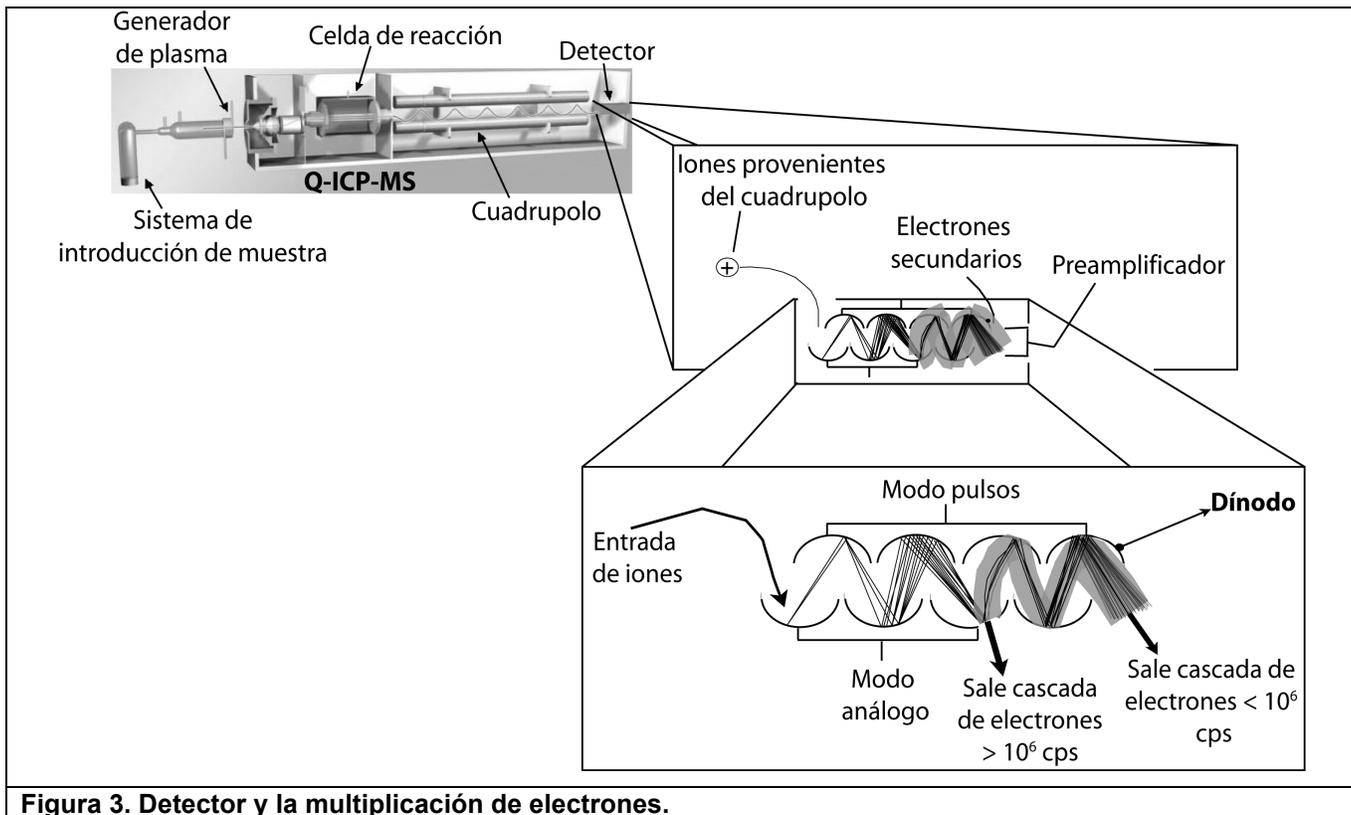
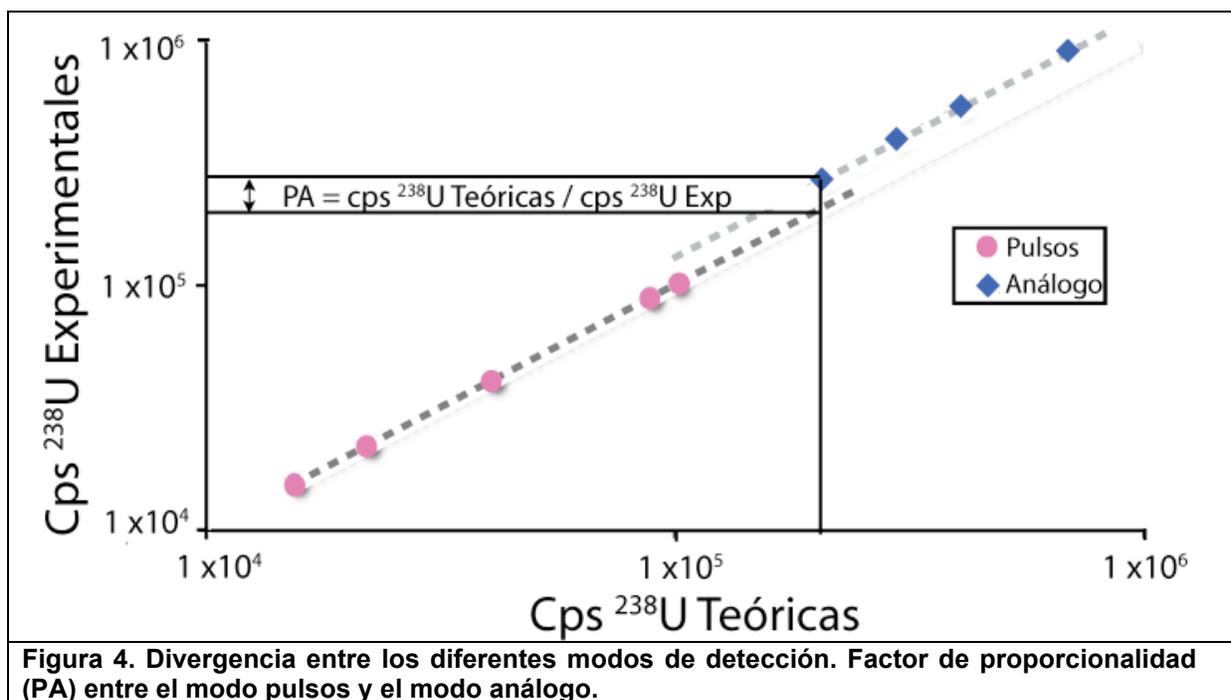


Figura 3. Detector y la multiplicación de electrones.

El modo de detección por conteo de pulsos, se utiliza para registrar cps que van desde unas cuantas (10) hasta un poco más de  $1 \times 10^6$ , sin embargo, cuando la intensidad del haz iónico supera los 6 órdenes de magnitud ( $\text{cps} > 5 \times 10^6$ ), el detector activa de manera automática el modo análogo de detección con la finalidad de proteger los dínodos del desgaste que puede ocasionar la gran intensidad de la multiplicación electrónica. Sin embargo, debido a este cambio en la zona de detección, surge una divergencia entre los valores observados experimentalmente y los valores esperados teóricamente (Figura 4).

Para corregir dicha divergencia, lo que comúnmente se hace es encontrar el factor de proporcionalidad (PA) entre los diferentes modos de detección, para lo cual, se hace la consideración de que la señal registrada en modo pulsos y la señal registrada en modo análogo se analizan con dos detectores diferentes y

por lo tanto se tienen que calibrar dichos detectores para que las señales sean colineales.



El proceso de calibración del modo de detección se ilustra mejor con el ejemplo de los isótopos de uranio, en donde la abundancia de  $^{234}\text{U}$  en muestras naturales es muy baja (cercana a los límites de detección para Q-ICP-MS), es decir, presenta una abundancia menor con respecto a la del  $^{238}\text{U}$  (de más de 4 órdenes de magnitud), mientras que la del  $^{235}\text{U}$  es solo 2 órdenes de magnitud menor respecto al  $^{238}\text{U}$ . Para encontrar el factor de proporcionalidad (PA) entre los diferentes modos de detección se utiliza la proporción isotópica conocida  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  ( $137.88 \pm 0.01$ ). Esta relación indica que si se conoce la intensidad (cps) de  $^{235}\text{U}$  se puede conocer de manera inmediata la de  $^{238}\text{U}$ .

En un análisis mediante Q-ICP-MS y a concentraciones de uranio menores que veinte partes por billón (<20 ppb), todos los isótopos de uranio ( $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$ ) se medirán en la misma zona del detector, por lo que las cps de  $^{238}\text{U}$  medidas experimentalmente ( $^{238}\text{U}_{\text{PULSOS-EXP}}$ ) serán equivalentes al producto de

las cps de  $^{235}\text{U}$  experimentales por el valor numérico de la relación isotópica  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ , es decir,  $^{238}\text{U}_{\text{PULSOS-EXP}} = ^{235}\text{U}_{\text{PULSOS-EXP}} \times 137.88^1$ .

Sin embargo para concentraciones de uranio > 20 ppb, el isótopo  $^{238}\text{U}$  se medirá en modo análogo pero  $^{234}\text{U}$  y  $^{235}\text{U}$  serán medidos en modo pulsos, por lo que las cps de  $^{238}\text{U}$  medidas experimentalmente ( $^{238}\text{U}_{\text{ANÁLOGO-EXP}}$ ) no serán equivalentes al producto de las cps de  $^{235}\text{U}$  (experimentales) por el valor numérico de la relación isotópica  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ , es decir,  $^{238}\text{U}_{\text{ANÁLOGO-EXP}} \neq ^{235}\text{U}_{\text{PULSOS-EXP}} \times 137.88$  debido a la divergencia entre los dos modos de detección. No obstante, sabemos que la relación  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  en la muestra no cambia, por lo que en teoría siempre  $^{238}\text{U}_{\text{TEÓRICO}} = ^{235}\text{U}_{\text{PULSOS-EXP}} \times 137.88$ , en consecuencia  $^{238}\text{U}_{\text{TEÓRICO}}$  debería ser proporcional a  $^{238}\text{U}_{\text{ANÁLOGO-EXP}}$  (es decir,  $^{238}\text{U}_{\text{TEÓRICO}} = ^{238}\text{U}_{\text{ANÁLOGO-EXP}} \times \text{PA}$ ).

<b>Tabla 1. Desarrollo matemático de la corrección entre el modo conteo de pulsos y el modo análogo para los isótopos de uranio.</b>	
<b>PULSOS</b>	<b>ANÁLOGO</b>
$^{238}\text{U}_{\text{PULSO-EXP}} = ^{235}\text{U}_{\text{PULSOS-EXP}} \times 137.88^*$	$^{238}\text{U}_{\text{ANÁLOGO-EXP}} \times \text{FACTOR} = ^{235}\text{U}_{\text{PULSOS-EXP}} \times 137.88^*$
<b>Si...</b>	
$^{238}\text{U}_{\text{TEÓRICO}} = ^{235}\text{U}_{\text{PULSOS-EXP}} \times 137.88^*$	
<b>Entonces...</b>	
$^{238}\text{U}_{\text{TEÓRICO}} = ^{238}\text{U}_{\text{PULSOS-EXP}}$	$^{238}\text{U}_{\text{TEÓRICO}} = ^{238}\text{U}_{\text{ANÁLOGO-EXP}} \times \text{FACTOR}$
<b>Despejando...</b>	
$\frac{^{238}\text{U}_{\text{TEÓRICO}}}{^{238}\text{U}_{\text{PULSOS-EXP}}} \approx 1$	$\text{FACTOR} = \text{PA} = \frac{^{238}\text{U}_{\text{TEÓRICO}}}{^{238}\text{U}_{\text{ANÁLOGO-EXP}}}$
<b>Por lo tanto...</b>	
	$^{238}\text{U}_{\text{CORREGIDAS-PULSOS}} = ^{238}\text{U}_{\text{ANÁLOGO-EXP}} \times \text{PA}$
<b>* <math>^{238}\text{U}/^{235}\text{U}_{\text{conocido}} = 137.88 \pm 0.01</math> (Cowan y Hans, 1976).</b>	
<b>Nota: Los datos deben corregirse primero por el tiempo muerto del detector (ver Capítulo 4.3); los valores corregidos por el modo pulsos-análogo todavía están afectados por mass bias por lo que debe corregirse (ver Capítulo 2.3).</b>	

<sup>1</sup> Asumir que la relación  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137.88$  es una sobre simplificación, debido a que esta relación aún está afectada por *mass bias*, por lo que su valor medido aún se encuentra alejado del valor aceptado y debe corregirse después por *mass bias*.

Por lo tanto, después de medir las cps de  $^{238}\text{U}$  en modo análogo y calcular el  $^{238}\text{U}_{\text{TEÓRICO}}$  con las cps de  $^{235}\text{U}$  medido en modo pulsos, se puede conocer el factor de proporcionalidad entre los diferentes modos de detección y obtener las cps corregidas de  $^{238}\text{U}$  ( $^{238}\text{U}_{\text{CORREGIDAS-PULSOS}} = ^{238}\text{U}_{\text{ANÁLOGO-EXP}} \times \text{PA}$ ). De tal forma, el desarrollo matemático resumido de la corrección para los isótopos de uranio se presenta en la Tabla 1.

### 2.13 Q-ICP-MS y el Fraccionamiento Másico Instrumental (*mass bias*).

Otra desviación que se presenta en mediciones realizadas mediante ICP-MS es el fraccionamiento másico instrumental (FMI) o *mass bias*. Esta deriva se debe enteramente a efectos instrumentales y se presenta cuando iones de masas diferentes son transmitidos con diferentes eficiencias a través del espectrómetro, lo cual resulta en una sensibilidad no uniforme a través del intervalo de masas y en valores inexactos de las proporciones isotópicas registradas (Ingle *et al.*, 2003). El FMI se puede corregir por diferentes métodos, no obstante el método comúnmente utilizado para su corrección es por estandarización interna, donde el FMI se determina en la misma muestra utilizando una relación isotópica bien conocida entre varios isotopos (al menos 3) de un elemento.

El modelo matemático para corregir esta deriva causada por el plasma en el espectrómetro (Ecuación 15), fue descrito por Russell (1978). Dicho modelo se basa en calcular el fraccionamiento “*B*” para un par isotópico de masas  $M_1$  y  $M_2$ , con una proporción isotópica conocida ( $R_V$ ) y compararla con la proporción medida en el espectrómetro ( $R_M$ ). Para el caso de los isótopos de uranio, la relación conocida ( $R_V$ ) comúnmente utilizada para calcular “*B*” es el par  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  con un valor altamente conocido de  $137.88 \pm 0.01$  (Cowan y Hans, 1976). De tal manera, para conocer “*B*” (Ecuación 16) sólo se despeja de la ecuación de Russell expresada para los isótopos de uranio.

$$R_V = \frac{R_M}{\left(\frac{M_2}{M_1}\right)^B} \quad \text{Ecuación 15}$$

$$B = \frac{\ln\left(\frac{R_M}{R_V}\right)}{\ln\left(\frac{M_{^{238}\text{U}}}{M_{^{235}\text{U}}}\right)} \quad \text{Ecuación 16}$$

Donde:  
 B = Fraccionamiento másico instrumental (FMI).  
 $M_{2,1}$  = Peso atómico del isótopo.  
 $R_M$  = Relación experimental.  
 $R_V$  = Relación isotópica conocida.  
 Donde:  
 B = Fraccionamiento másico instrumental (FMI).  
 $M_{^{235}\text{U}, ^{238}\text{U}}$  = Peso atómico del isótopo.  
 $R_M$  = Relación experimental  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ .  
 $R_V = 137.88$

Por otro lado, se sabe que para iones del mismo elemento el fraccionamiento másico instrumental debido al ICP-MS se comporta de manera similar y que en condiciones normales no cambia con el tiempo, por lo que el FMI calculado a partir de un par isotópico conocido se puede aplicar como parte de un modelo matemático para corregir el FMI de otros iones o pares isotópicos del mismo elemento.

Con base en lo anterior, para corregir un par isotópico como  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , se igualan mediante “B” las ecuaciones del fraccionamiento másico instrumental para  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  y para  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  con lo que se tiene la Ecuación 17.

$$\frac{\ln\left(\frac{\left(\frac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}}\right)_M}{\left(\frac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}}\right)_V}\right)}{\ln\left(\frac{M_{^{238}\text{U}}}{M_{^{235}\text{U}}}\right)} = \frac{\ln\left(\frac{\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)_M}{\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)_C}\right)}{\ln\left(\frac{M_{^{234}\text{U}}}{M_{^{238}\text{U}}}\right)} \quad \text{Ecuación 17}$$

Donde:  
 $M_{^{234}\text{U}, ^{235}\text{U}, ^{238}\text{U}}$  = Peso atómico del isótopo.  
 $R_M$  = Relación experimental ( $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  ó  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ).  
 $R_C$  = Relación  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  corregido por FMI.  
 $R_V = \text{Relación } ^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137.88$

Despejando la relación  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_C$ , se tiene la Ecuación 18, mediante la cual se obtiene el valor corregido de dicha proporción con base en el FMI que presenta la relación  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ .

$$\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)_C = \frac{\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)_M}{\left(\frac{\left(\frac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}}\right)_M}{\left(\frac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}}\right)_V}\right)^{\ln\left(\frac{M_{234\text{U}}}{M_{238\text{U}}}\right) / \ln\left(\frac{M_{238\text{U}}}{M_{235\text{U}}}\right)}} \quad \text{Ecuación 18}$$

Donde:

$M^{234}\text{U}, ^{235}\text{U}, ^{238}\text{U}$  = Peso atómico del isótopo.

$R_M$  = Relación experimental ( $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  ó  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ).  $R_C$  = Relación  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  corregido por

FMI.

$R_V$  = Relación  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137.88$

Una vez conociendo el FMI (B) de la relación  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  se puede sustituir directamente en la Ecuación 15 por lo que se obtiene una versión simplificada de la Ecuación 18, con lo que se tendría la Ecuación 19. Es claro que los resultados de las ecuaciones (18) y (19), son los mismos.

$$\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)_C = \frac{\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)_M}{\left(\frac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}}\right)_V^B} \quad \text{Ecuación 19}$$

Donde:

B = FMI obtenido con  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ .

$M^{234}\text{U}, ^{238}\text{U}$  = Peso atómico del isótopo.

$R_M$  = Relación experimental  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ .

$R_C$  = Relación  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  corregido

Existen diversos trabajos que discuten sobre la validez, aplicabilidad y variantes de la corrección del FMI (por ejemplo: Baxter et al., 2006; Doherty et al., 2008), sin embargo hay opiniones encontradas respecto a su funcionalidad y robustez, por ejemplo hay quienes afirman que el factor de fraccionamiento másico en su espectrómetro (un Plasma 54, desarrollado por Fisons Instrument), no es constante a través del intervalo de masas y que por lo tanto este fraccionamiento se debe corregir por estandarización externa (sistema Cu - Zn; Maréchal *et al.*, 1999). Pero por otro lado, hay trabajos en donde se menciona que con excepción de los análisis por TIMS, dicho fraccionamiento permanece constante en el intervalo de masas y en el tiempo (por ejemplo: Shen *et al.*, 2006), además estudios como el de McCulloch y Mortimer, (2008) demuestran que este fraccionamiento másico puede ser corregido eficientemente por estandarización interna para sistemas isotópicos como U –Th.

En nuestro trabajo, los valores  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$  no pueden corregirse con el FMI de uranio pero la relación  $^{229}\text{Th}/^{230}\text{Th}$  si puede ser corregida con el FMI que presenta  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ .

### 2.14 Desarrollo matemático utilizado para determinar las proporciones isotópicas $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ y $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ por DI.

El cálculo de la cantidad de mol de uranio y torio en la muestra, se realiza con la ecuación básica de dilución isotópica (Ecuación 14), en este caso expresada para la relación  $^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$  (Ecuación 20).

$$R_{MX} = \frac{Ab_{SA}^{233} N_{SA} + Ab_{SP}^{233} N_{SP}}{Ab_{SA}^{235} N_{SA} + Ab_{SP}^{235} N_{SP}} \quad \text{Ecuación 20}$$

Donde:

$N_{SA}$  = Número de mol de U en la muestra;

$N_{SP}$  = Número de mol de U en el trazador;

$Ab_{SP}$  = Abundancia de  $^{233}\text{U}$  o  $^{235}\text{U}$  en el trazador;

$Ab_{SA}$  = Abundancia de  $^{233}\text{U}$  o  $^{235}\text{U}$  en la muestra;

$R_{MX}$  = Relación isotópica  $^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$  en la mezcla, medida después de la DI.

De esta ecuación se puede reconocer que la cantidad de mol de:

$$^{233}\text{U}_{MX} = ^{233}\text{U}_{SA} + ^{233}\text{U}_{SP} \text{ y que } ^{235}\text{U}_{MX} = ^{235}\text{U}_{SA} + ^{235}\text{U}_{SP}.$$

Si hacemos que

$$^{233}\text{U}_{SP} = \left( \frac{^{235}\text{U}_{SP}}{^{235}\text{U}_{SP}} \right) x ^{233}\text{U}_{SP}$$

$$^{233}\text{U}_{SA} = \left( \frac{^{235}\text{U}_{SA}}{^{235}\text{U}_{SA}} \right) x ^{233}\text{U}_{SA},$$

entonces la Ecuación 20 se puede expresar

$$\left( \frac{^{233}\text{U}}{^{235}\text{U}} \right)_{MX} = \left( \frac{^{235}\text{U}_{SA} \left( \frac{^{233}\text{U}_{SA}}{^{235}\text{U}_{SA}} \right) + ^{235}\text{U}_{SP} \left( \frac{^{233}\text{U}_{SP}}{^{235}\text{U}_{SP}} \right)}{^{235}\text{U}_{SA} + ^{235}\text{U}_{SP}} \right)$$

Re-arreglando términos se tiene:

$${}^{235}\text{U}_{SP} \left( \frac{{}^{233}\text{U}}{{}^{235}\text{U}} \right)_{MX} - {}^{235}\text{U}_{SP} \left( \frac{{}^{233}\text{U}}{{}^{235}\text{U}} \right)_{SP} = {}^{235}\text{U}_{SA} \left( \frac{{}^{233}\text{U}}{{}^{235}\text{U}} \right)_{SA} - {}^{235}\text{U}_{SA} \left( \frac{{}^{233}\text{U}}{{}^{235}\text{U}} \right)_{MX}$$

y también

$${}^{235}\text{U}_{SP} \left[ \left( \frac{{}^{233}\text{U}}{{}^{235}\text{U}} \right)_{MX} - \left( \frac{{}^{233}\text{U}}{{}^{235}\text{U}} \right)_{SP} \right] = {}^{235}\text{U}_{SA} \left[ \left( \frac{{}^{233}\text{U}}{{}^{235}\text{U}} \right)_{SA} - \left( \frac{{}^{233}\text{U}}{{}^{235}\text{U}} \right)_{MX} \right],$$

acomodando términos

$$\left( \frac{{}^{235}\text{U}_{SA}}{{}^{235}\text{U}_{SP}} \right) = Q_{235} = \frac{\left( \frac{{}^{233}\text{U}}{{}^{235}\text{U}} \right)_{MX} - \left( \frac{{}^{233}\text{U}}{{}^{235}\text{U}} \right)_{SP}}{\left( \frac{{}^{233}\text{U}}{{}^{235}\text{U}} \right)_{SA} - \left( \frac{{}^{233}\text{U}}{{}^{235}\text{U}} \right)_{MX}}$$

Ecuación 21

Donde:

${}^{235}\text{U}_{SA}$  = cantidad de  ${}^{235}\text{U}$  en la muestra.

${}^{235}\text{U}_{SP}$  = cantidad de  ${}^{235}\text{U}$  en el trazador.

$({}^{233}\text{U}/{}^{235}\text{U})_{MX}$  = relación medida después de la DI.

$({}^{233}\text{U}/{}^{235}\text{U})_{SA} = 0$ .

Con lo que se puede calcular la cantidad de nmol para  ${}^{235}\text{U}$ :

$$\text{nmol}^{235}\text{U}_{SA} = Q_{235} \times \text{nmol}^{235}\text{U}_{SP}$$

Donde:

$$\text{nmol}^{235}\text{U}_{SP} = \frac{\eta g^{235}\text{U}_{SP}}{g \text{ disolución}} \times \frac{g \text{ de disolución}}{PA_{235}\text{U}}$$

De la misma forma se calcula los nmol para cada isótopo de uranio y de torio, y se hacen las relaciones isotópicas  ${}^{238}\text{U}/{}^{235}\text{U}$ ,  ${}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}$ ,  ${}^{229}\text{Th}/{}^{230}\text{Th}$  y  ${}^{230}\text{Th}/{}^{238}\text{U}$ .

### 3. OBJETIVOS.

El objetivo general de este trabajo es desarrollar una metodología para cuantificar isótopos de uranio y torio, así como para realizar dataciones  $^{238}\text{U} - ^{234}\text{U} - ^{230}\text{Th}$  por Q-ICP-MS en carbonatos mediante el análisis del desequilibrio isotópico en la serie de decaimiento de  $^{238}\text{U}$ .

Para lograr lo anterior se cumplirán los siguientes objetivos particulares:

- Disminuir el ruido de fondo y mejorar el lavado del sistema de introducción de muestras entre cada análisis (washout) para evitar contaminaciones cruzadas.
- La calibración del detector: tiempo muerto, modo de detección y discriminador.
- Optimización de las condiciones para los análisis en el ICP: Precisión y exactitud en materiales de referencia.
- Caracterización de trazadores ( $^{233}\text{U}$  y  $^{229}\text{Th}$ ).
- Precisión y exactitud de los análisis en materiales de referencia después de la DI.
- Datación de carbonatos naturales mediante DI por Q-ICP-MS y comparación con edades obtenidas por MC-ICP-MS.

#### **4. Materiales, métodos y metodologías.**

En este trabajo todos los análisis se realizaron en un Q-ICP-MS Agilent 7500ce, al cual se le ha acoplado un nebulizador desolvatador *APEX-Q*<sup>1</sup> como sistema de introducción de muestra. Todas las concentraciones de las disoluciones utilizadas en este estudio se refirieron al estándar SPEX (marca ASSURANCE - SPEX CERTIPREP, Lote: # 10-127U y Cat: #PLU2-2Y), cuya concentración de uranio total es de  $1 \times 10^3$  mg/L. A partir del dicho estándar se prepara una curva de calibración de cinco puntos (0.5, 2, 5, 8 y 10 ppb's), estas disoluciones se analizaron en el espectrómetro, con lo cual, la intensidad medida para la masa 238 es directamente proporcional a la concentración de uranio en la disolución representada por una regresión lineal de las cps en función de la concentración. En dicha curva se interpolaron las intensidades medidas en las disoluciones que se utilizaron en este estudio y se corrigieron las concentraciones de uranio.

##### **4.1 Preparación y caracterización de los materiales de referencia NIST SRM 960 y Harwell Uraninite (ALH).**

Se han elegido NIST SRM 960 y ALH como materiales de referencia, por que ellos presentan características que indican que se han comportado como sistemas cerrados o por que dichos materiales han sido utilizados en otros laboratorios como estándares en equilibrio secular.

##### **a) Preparación y caracterización del material de referencia de uranio NIST SRM 960 (Disolución "D-A").**

La preparación de la disolución patrón de SRM 960 se realizó a partir de un trozo de una barra de uranio metálico ( $U^0$ ) distribuida por el NIST, dicho fragmento fue pesado y disuelto siguiendo la metodología de preparación de Cali (1972). La

---

<sup>1</sup> El APEX-Q es un sistema de introducción de alta sensibilidad y de bajo ruido de fondo que se utiliza para muestras libres de ácido fluorhídrico. El APEX-Q funciona mediante una cámara de calentamiento y un sistema de desolvatación en tres etapas que remueven el disolvente del analito.

disolución resultante (**D-A**) es el patrón a partir del cual se preparó todas las disoluciones de NIST SRM 960 con diferentes concentraciones de uranio. Para caracterizar la concentración de la disolución **D-A**, se prepararon por dilución dos disoluciones que tengan aproximadamente 2 y 6 ppb de uranio. Las concentraciones de dichas diluciones así como la de la disolución patrón **D-A** se corrigieron por interpolación en la curva de calibración del estándar SPEX.

**b) Preparación y caracterización del material de referencia de uranio y torio ALH (Disolución “D-B”).**

La disolución patrón de ALH (**D-B**) se preparó a partir de una alícuota del estándar Harwell Uraninite (HU) obtenido en otro estudio (Mortimer com. pers., 2009); Dicha alícuota estaba rotulada con una concentración de 320 ppm. La metodología de preparación de HU a partir de la cual se tomó la alícuota, se detalla en (Ludwig *et al.*, 1987) y su caracterización isotópica en (Ludwig *et al.*, 1992). Para caracterizar la concentración de la disolución **D-B**, se preparan por dilución dos disoluciones de 2 y 6 ppb de uranio aproximadamente. Las concentraciones de dichas diluciones así como la de la disolución patrón **D-B** se corrigieron por interpolación en la curva de calibración del estándar SPEX.

**4.2 Blancos analíticos y mezclas de lavado entre análisis.**

Con la finalidad de reducir el ruido de fondo debido a impurezas provenientes de los recipientes utilizados, se probaron diferentes mezclas de ácido para lixiviar el uranio y el torio de los recipientes antes del análisis. Por otro lado, para evitar posible contaminación proveniente de las sustancias utilizadas, todas las disoluciones acuosas se prepararon con agua MQ y ácidos que fueron de 3 a 6 veces destilados. Además, para evitar cualquier contaminación cruzada debida al sistema de introducción de muestra, se evaluó el efecto del lavado del APEX-Q entre cada análisis.

### 4.3 Calibración del detector.

#### a) Tiempo muerto.

Una mínima diferencia de tiempo entre el impacto de dos iones en el detector (en un multiplicador de electrones) se necesita para identificar a aquellos electrones como 2 eventos diferentes. No obstante, en un sistema de conteo de pulsos después de que se registra un evento, existe un intervalo específico de tiempo durante el cual ningún evento nuevo puede ser contabilizado, este intervalo de tiempo se define como tiempo muerto. El tiempo muerto de un sistema de detección es uno de los factores que puede contribuir con las derivas instrumentales y en la incertidumbre de las mediciones isotópicas al utilizar espectrometría de masas.

El cálculo del tiempo muerto se realizó midiendo disoluciones con diferentes concentraciones de erbio (Er) cuyas proporciones isotópicas son bien conocidas. Después de analizar las distintas disoluciones, se determina el tiempo muerto ( $\tau$ ) mediante del número de iones observados en función de los iones verdaderos (Ecuación 1).

$$\tau = \frac{n - N}{n * N} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:  
 N = Intensidad verdadera (Hz).  
 n = Intensidad observada (Hz).  
 $\tau$  = Tiempo muerto (s).

Posteriormente el valor del tiempo muerto se introduce en el programa del espectrómetro para que todas las intensidades sean corregidas automáticamente.

#### b) Modo de detección.

En este estudio, la corrección por el modo de detección se realiza mediante el par isotópico  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  en el material de referencia SRM 960. Como se ha mencionado dicha proporción ( $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137.88 \pm 0.01$ ) es bien conocida en este material (Cowan, 1976). Para calibrar el detector se utilizan disoluciones de SRM 960 con diferentes concentraciones de uranio (desde 0.5 hasta 100 ppb). Sabemos que a bajas concentraciones (0.5 hasta < 20 ppb), todos los isótopos de

uranio se medirán en modo conteo de pulsos, sin embargo a partir de ~20 ppb el isótopo  $^{238}\text{U}$  se medirá en modo análogo, mientras que el  $^{234}\text{U}$  y  $^{235}\text{U}$  se medirán en modo pulsos. Como se mencionó en el Capítulo 2.12, se puede calcular el factor (PA) de corrección para los modos de detección, con lo que las proporciones  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  y  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  pueden ser corregidas.

### c) Discriminador de iones.

Se evaluaron diferentes voltajes del discriminador de iones para considerar su efecto en la intensidad de las señales y en el ruido de fondo, después de hacer diferentes pruebas se seleccionó el voltaje que redujo el ruido de fondo sin empobrecer las señales.

## 4.4 Corrección del Fraccionamiento Másico Instrumental.

Como se discutió en el capítulo anterior, la transmisión de los iones con masas mayores se favorece a través del espectrómetro por lo que ocurre un FMI. En este estudio dicho fraccionamiento se corrige “fuera de línea” mediante la ecuación de Russell expresada para los isótopos de uranio y el fraccionamiento que presenta la relación  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  (**¡Error!No se encuentra el origen de la referencia.**).

## 4.5 Determinaciones de $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ y $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ en ALH y NIST SRM 960.

Con el fin de conocer la concentración adecuada para la cual las relaciones  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  y  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  pueden ser calculadas con la mayor exactitud y precisión, así como para optimizar las condiciones instrumentales para su determinación y para exponer la funcionalidad de las correcciones por el modo de detección y por el FMI, se realizan determinaciones de  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  en ALH y NIST SRM 960 con diferentes concentraciones de uranio (desde 0.5 ppb hasta 500 ppb). Una vez fijada la concentración de uranio adecuada, se miden rutinariamente las relaciones  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  y  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  en ALH y NIST SRM 960, para establecer la certidumbre, reproducibilidad y confiabilidad en su determinación.

#### 4.6 Preparación y caracterización de los trazadores $^{233}\text{U}$ y $^{229}\text{Th}$ .

Se seleccionaron dos trazadores debido a que se requiere conocer la composición isotópica de dos elementos diferentes. Dichos trazadores se eligieron bajo los siguientes criterios: Los isótopos  $^{233}\text{U}$  y  $^{229}\text{Th}$  presentan gran estabilidad y baja actividad con vidas medias de 160,000 y 7,900 años respectivamente, con lo que su abundancia isotópica no presenta cambios aparentes, no presentan isóbaros ni otro tipo de interferencias en el intervalo de masas en donde se miden y no son los isótopos de referencia.

##### a) Preparación.

La disolución trazadora de uranio contiene  $^{233}\text{U}$  y la de torio que contiene  $^{229}\text{Th}$ . Para la preparación de las disoluciones trazadoras, se partió de sustancias comerciales de  $^{233}\text{U}$  (“**U-3**”) y  $^{229}\text{Th}$  (“**T-9**”), preparadas y caracterizadas por “AEA Technology UK” y distribuidas por “Isotrak, QSA Amersham International”, quienes aseguran que dichas disoluciones presentan un 99.99% de pureza respecto al isótopo trazador. Las características de fábrica se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Características de fábrica de las disoluciones trazadoras.					
Disolución	Isótopo trazador	Peso disolución (g)	Volumen disolución (ml)	Concentración de la disolución (Bq*/g <sub>disolución</sub> )	Actividad del isótopo (Bq*/μg)
<b>U-3</b>	$^{233}\text{U}$	5.390	5.070	$2.31 \times 10^2$	$3.565 \times 10^2$
<b>T-9</b>	$^{229}\text{Th}$	5.380	5.050	$4.95 \times 10^1$	$7.868 \times 10^3$

\*Bequerel: Unidad de radioactividad derivada del SI. Un Bq se define como el decaimiento de un núcleo radioactivo por segundo.

Conversión a partes por billón (ng/g):

$$[^{233}\text{U}] = \left( \frac{2.31 \times 10^2 \text{ Bq}}{\text{g}} \right) \times \left( \frac{\mu\text{g}^{233}\text{U}}{3.565 \times 10^2 \text{ Bq}} \right) \times \left( \frac{10^3 \text{ ng}}{1 \mu\text{g}} \right) = \frac{648 \text{ ng}^{233}\text{U}}{\text{g}}$$

$$[^{229}\text{Th}] = \left( \frac{4.95 \times 10^1 \text{ Bq}}{\text{g}} \right) \times \left( \frac{\mu\text{g}^{229}\text{Th}}{7.87 \times 10^3 \text{ Bq}} \right) \times \left( \frac{10^3 \text{ ng}}{1 \mu\text{g}} \right) = \frac{6.3 \text{ ng}^{229}\text{Th}}{\text{g}}$$

Cada disolución (U-3 y T-9) se transfirió a un recipiente individual de teflón (previamente lavado) diluyendo con HNO<sub>3</sub> al 50 % y se les agregan 3 gotas de HF concentrado, se registra el peso final de la disolución. Las disoluciones resultantes se nombran U-3A y T-9A, respectivamente y las características de éstas disoluciones se presentan en la Tabla 2.

<b>Tabla 2. Concentraciones finales de las disoluciones trazadoras.</b>			
	Peso final (g)	Concentración del isótopo trazador (nmol/g)	Concentración del isótopo trazador (ng/g)
U-3A ( <sup>233</sup> U)	5.965	$5.37 \times 10^{-2}$	12.5
T-9A ( <sup>229</sup> Th)	18.077	$8.00 \times 10^{-3}$	1.8

#### **b) Caracterización isotópica de los trazadores <sup>233</sup>U y <sup>229</sup>Th.**

Como se mencionó en el Capítulo 2.1.9, la composición isotópica del trazador debe ser conocida con exactitud. En este estudio, para caracterizar dicha composición se realizaron mediciones directas de la abundancia isotópica del trazador con lo que se determinaron las relaciones isotópicas. Así mismo, la concentración del trazador se obtuvo mediante análisis de dilución isotópica inversa (DII) con los materiales de referencia ALH y NIST SRM 960 en donde las composiciones isotópicas se sabían con exactitud.

#### **4.7 Preparación, acondicionamiento y análisis de muestras.**

A continuación se muestra el procedimiento general de preparación y trazado de la muestra, el cual se realizará siempre que se requiera analizar las proporciones isotópicas de uranio y torio.

La preparación química se realizó siguiendo el protocolo EGGP002 y la metodología reportada en McCulloch y Mortimer, (2008) modificada para el uso de 2 trazadores. Dicho procedimiento se explica a continuación:

Las muestras (estándares o naturales) se pesan (la cantidad necesaria para obtener aproximadamente 50 ppb de uranio al final, ver capítulo 5.6) y se disuelven gradualmente con HNO<sub>3</sub> concentrado y agua MQ dentro de recipientes de teflón. Posteriormente, se pesan por separado las cantidades necesarias de los trazadores <sup>233</sup>U y <sup>229</sup>Th.

A continuación, a cada cantidad de trazador se le agregan 5 gotas de HNO<sub>3</sub> concentrado y estas disoluciones se evaporan a sequedad (para eliminar el resto de HF) a baja temperatura en una campana de extracción. Después de esto, los trazadores se redisuelven en 0.5 mL de HNO<sub>3</sub> 2N y se mezclan con la muestra. De tal manera, las muestras trazadas se evaporan en una campana de extracción a baja temperatura, consiguiendo un volumen mínimo. Puede agregarse 1 o 2 gotas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para disolver cualquier resto de materia orgánica. Las muestras trazadas se redisuelven en 5 mL de HNO<sub>3</sub> 2N con lo que están listas para pasarlas por la columna de intercambio iónico.

Las columnas de intercambio se preparan de la siguiente forma: se coloca un prefiltro y sobre éste la resina TRU. Posteriormente se “lavan” con 0.1N HCl / 0.3N HF y se acondicionan con HNO<sub>3</sub> 2N. Una vez acondicionadas las columnas, se procede a cargar las muestras mediante alícuotas de 200 µL.

En este estudio las fracciones de uranio y torio se colectan por separado. La fracción de torio se colecta de la columna con 2.5 mL de HCl 0.5N adicionado en alícuotas de 0.5 mL. Después, la fracción de uranio se colecta de la columna con 4.5 mL de 0.1N HCl/0.3N HF adicionado en alícuotas de 1 y 0.5 mL. A las fracciones colectadas se les agrega una gota de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, a continuación se evaporan y posteriormente se redisuelven en aproximadamente 13 g de HNO<sub>3</sub> 2% (controlado gravimetricamente). Las alícuotas de uranio y torio resultantes se analizan en el Q-ICP-MS con el desolvatador APEX-Q acoplado como sistema de introducción de muestra.

El tiempo de análisis requerido es de 24 – 26 minutos con los métodos de análisis isotópicos diseñados en este estudio (discutido en el siguiente capítulo), el

consumo de muestra es de 13 g de una disolución de 50 ng/g (aunque la concentración de uranio puede ser menor), equivalente a ~650 ng de uranio total. Los datos obtenidos del Q-ICP-MS se corrigen “fuera de línea” por el ruido de fondo, por el modo de detección y por el fraccionamiento másico instrumental (FMI). Finalmente se calculan las cantidades en nmol de los isótopos de interés mediante la **¡Error!No se encuentra el origen de la referencia.** y después las relaciones isotópicas.

#### **4.8 Determinaciones $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ y $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ en ALH después de la DI.**

En este estudio, las relaciones  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$  y  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  se determinan en muestras trazadas por medio de la técnica de dilución isotópica.

Con el propósito de tener la certeza de que estas relaciones isotópicas se determinarán eficazmente en muestras naturales y de que los resultados serán reproducibles, se prepararon 2 muestras con la misma concentración de uranio total y con las mismas cantidades de los trazadores de  $^{233}\text{U}$  y  $^{229}\text{Th}$  a partir de la disolución patrón de ALH (**D-B**), siguiendo la metodología descrita en el capítulo 4.7. El análisis de estas disoluciones se tomó como “ejemplo de medición rutinaria” que será aplicado a todas las muestras en las que se requiera determinar  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$  y  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  mediante DI.

#### **4.9 Fechamiento de carbonatos naturales. “El caso de estalagmitas”.**

Se mencionó en el capítulo anterior que uno de los materiales más confiables para realizar fechamientos U–Th son las espeleotemas cálcicas, lo anterior se debe a que en el tipo de ambiente en que éstas se desarrollan fracciona significativamente el uranio y el torio (en estas condiciones el uranio es soluble en agua como  $(\text{UO}_2)^{2+}$  a diferencia del torio el cual permanece prácticamente inmóvil), con lo que pueden ser analizados confiablemente por ICP-MS, además de que las espeleotemas y en particular las estalagmitas sufren poca o nula alteración diagenética. Debido a lo anterior, en este trabajo se optará por fechar mediante series de uranio dos estalagmitas “Coyo 01” y “Coyo 04”.

**a) Coyo 01, Coyo 04 y los modelos de edad – crecimiento.**

En este estudio, se cuenta con dos estalagmitas (Coyo 01 y Coyo 04), dichas estalagmitas fueron colectadas en el estado de Puebla como parte de otro estudio y fechadas por series de uranio ( $^{238}\text{U} - ^{234}\text{U} - ^{230}\text{Th}$ ) mediante MC-ICP-MS en la Australian National University (ANU) por el Dr. Juan Pablo Bernal Uruchurtu siguiendo la metodología reportada en McCulloch y Mortimer, (2008). Las edades de Coyo 01 y Coyo 04 que se obtuvieron en dicho estudio se presentan en la Tabla 3.

<b>Tabla 3. Edades obtenidas por MC-ICP-MS en la ANU.</b>							
<b>Coyo 01</b>				<b>Coyo 04</b>			
Muestra	Distancia (mm)	Edad (Ka)	2SE	Muestra	Distancia (mm)	Edad (Ka)	2SE
ATPH 101	3.466	24.15	0.19	ATPH 400	0.000	72.36	0.83
ATPH 100	113.98	23.19	0.25	ATPH 101	47.880	62.29	0.58
ATPH 4	239.34	22.84	0.18	ATPH 402	88.558	55.84	1.27
ATPH 1	274.94	22.79	0.17				
ATPH 5	315.65	22.56	0.18				

Por otro lado, en un estudio previo, Hernández-Mendiola (2008) propuso un modelo de edad – crecimiento para la estalagmita Coyo 01, el cual se puede observar en la Figura 1. Así mismo, el modelo de edad – crecimiento para Coyo 04 no se ha desarrollado con anterioridad en otro estudio, no obstante éste se propone en la Figura 6. Dicho modelo se desarrolló de la misma manera que para Coyo 01.

En ambos modelos se asume que el crecimiento entre cada estrato fechado es constante y que por lo tanto se puede establecer la edad de cada punto sobre el eje de crecimiento de la estalagmita a partir de una interpolación lineal entre la distancia desde la base y los segmentos fechados más cercanos a dicho punto.

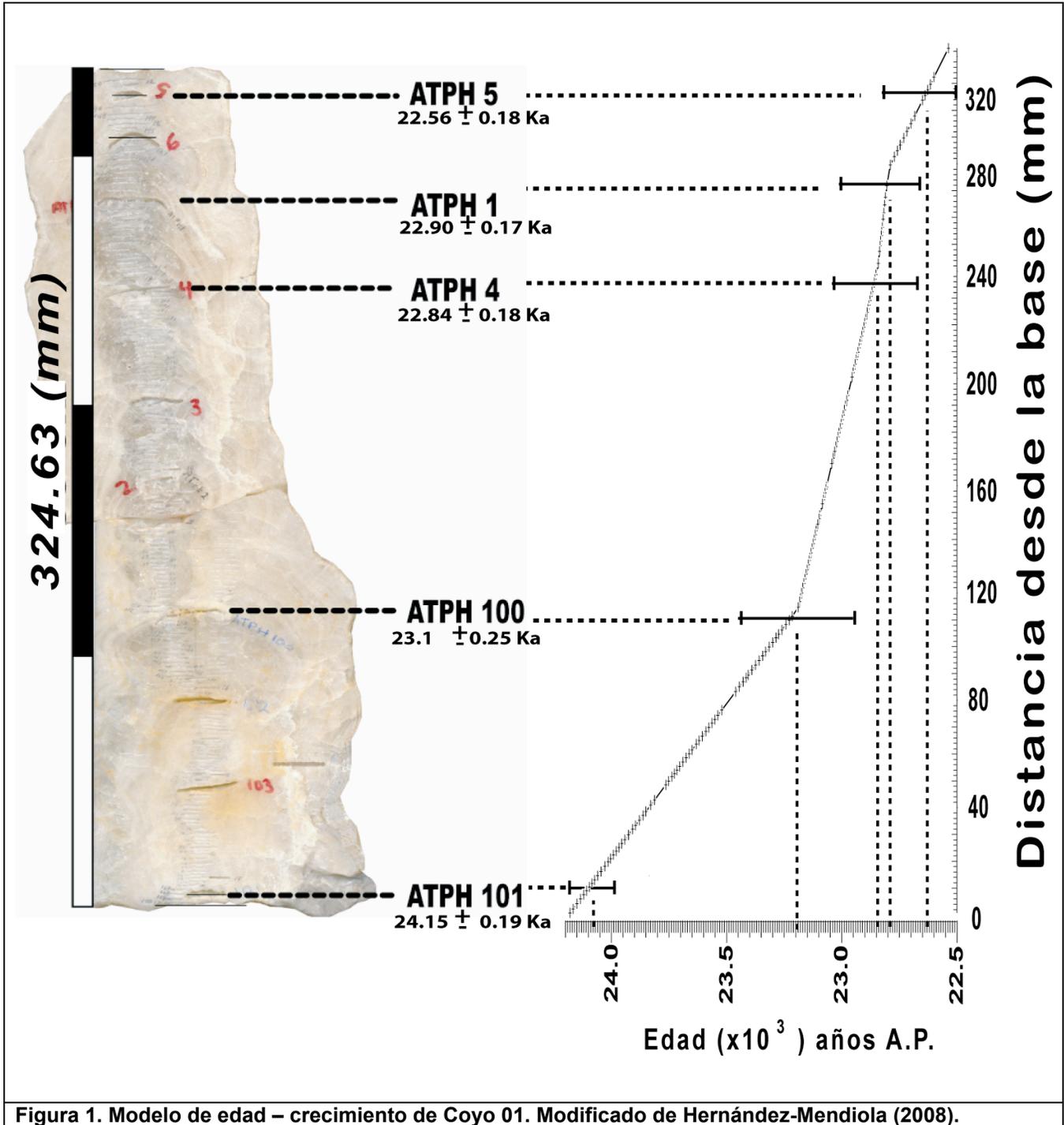
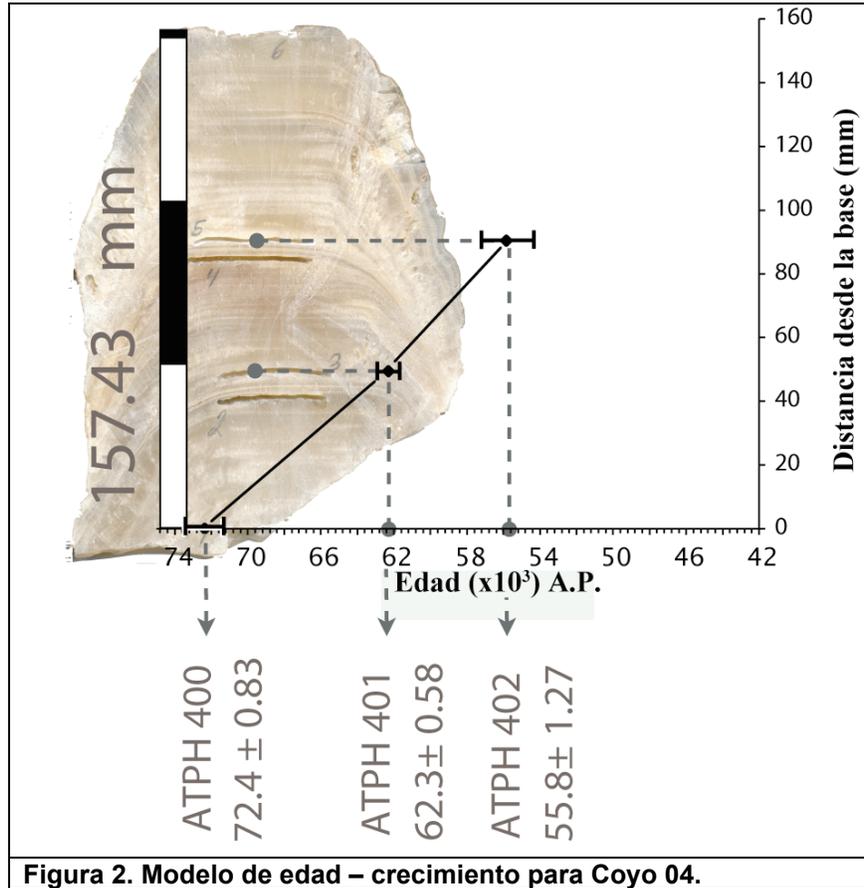


Figura 1. Modelo de edad – crecimiento de Coyo 01. Modificado de Hernández-Mendiola (2008).



**b) Datación de Coyo 01 y Coyo 04 mediante Q-ICP-MS.**

Para datar las estalagmitas, se eligieron puntos de muestreo localizados sobre el eje de crecimiento. En cada sitio se colectaron muestras representativas (~2 g) de CaCO<sub>3</sub> extraídas con un taladro DREMEL Multi Pro<sup>®</sup> (de 5,000 – 35,000 RPM) modelo 395 y una fresa con punta de diamante marca LOT de 0.5 mm de diámetro. El CaCO<sub>3</sub> extraído se coloca cuidadosamente en tubos eppendorf de 1.5 ml de capacidad previamente lavados. De cada muestra, se destinan ~15 mg de calcita para el análisis de elementos traza mediante Q-ICP-MS y el resto se trata mediante la metodología descrita en el apartado 4.7 para obtener las proporciones isotópicas <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U y <sup>230</sup>Th/<sup>238</sup>U. Una vez determinadas dichas proporciones, se calcula la edad que representa dicha composición isotópica con el programa

isoplot 2.49 (Ludwig y Titterington, 1994). Finalmente, las edades obtenidas se comparan con aquellas pronosticadas con el modelo de edades.

## 5. Resultados y discusión.

Como se mencionó en el capítulo anterior, las concentraciones de todas las disoluciones utilizadas en este estudio serán referidas al estándar SPEX cuya curva de calibración se presenta en la (Figura 1), en dicha figura se observa que el coeficiente de correlación es  $R^2 = 0.99999$  considerando la concentración cero como el ruido de fondo ( $\sim 12$ cps).

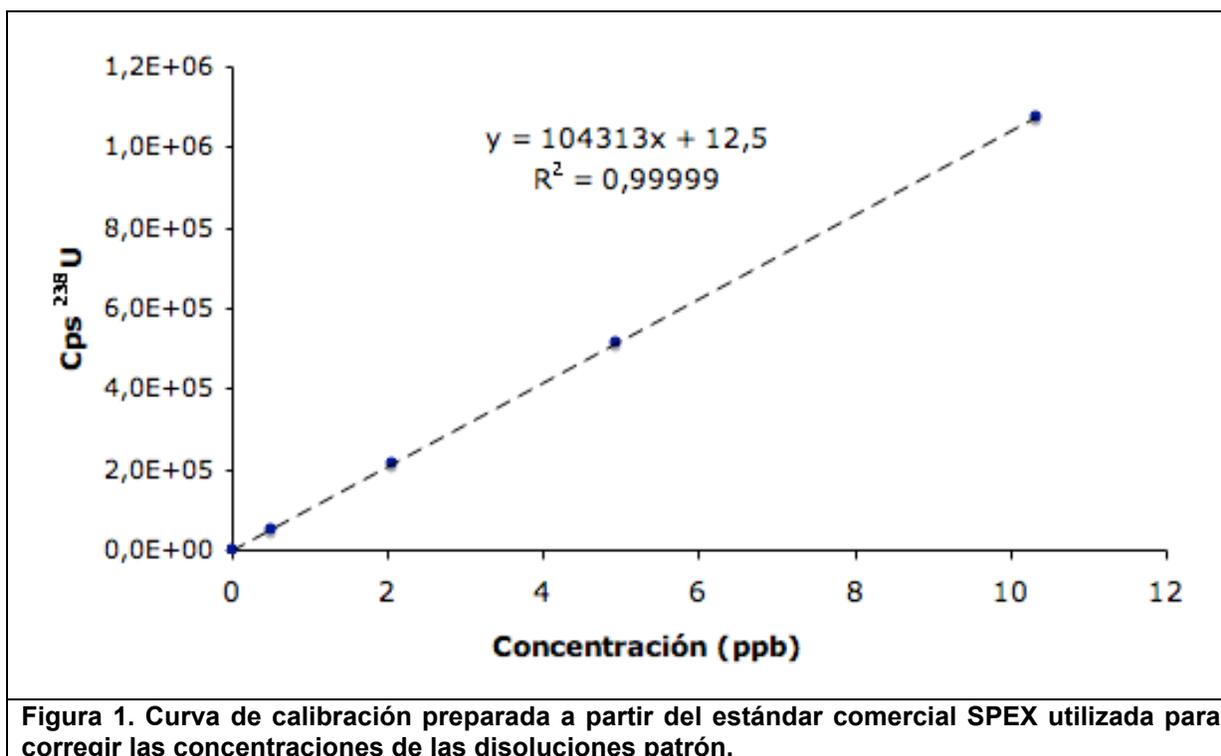


Figura 1. Curva de calibración preparada a partir del estándar comercial SPEX utilizada para corregir las concentraciones de las disoluciones patrón.

Con la recta presentada (Figura 1), se corregirán mediante la interpolación de la intensidad las disoluciones patrón D-A y D-B, las cuales se deben analizar en la misma sesión que la curva de calibración.

### 5.1 Caracterización de los materiales de referencia.

Los resultados de las concentraciones corregidas para las disoluciones patrón se presentan en la Tabla 1. Como se mencionó en el Capítulo 4.1 dicha corrección se realiza mediante la interpolación de la intensidad medida (cps de  $^{238}\text{U}$ ) para

cada disolución patrón y sus diluciones, en la curva de calibración del estándar SPEX (Figura 7).

En la Tabla 5 se puede observar que la disolución patrón D-B y sus diluciones presentan una gran diferencia entre el valor estimado (~3.5 veces menor) y el valor corregido. Esta gran diferencia se debe a que para preparar el patrón D-B se partió de una disolución que no fue preparada en este estudio y que fue cortesía de Mortimer (com. pers., 2009). Además esta disolución estuvo almacenada por más de un año, por lo que la concentración de la etiqueta no era del todo confiable, en consecuencia se debía caracterizar en concentración y composición isotópica.

Por otro lado, la disolución D-A fue preparada exclusivamente para este estudio por lo que su concentración fue controlada siempre de forma gravimétrica, lo cual se observa en la poca diferencia entre los valores estimados y los corregidos.

Material de referencia.	Concentración estimada (ng/g)	Concentración corregida (ng/g)
SRM 960	2	2
SRM 960	6	6.3
Disolución patrón SRM 960 <b>D-A</b>	4004	4238
ALH	2	6.8
ALH	6	21.4
Disolución patrón ALH <b>D-B</b>	4003	14041

Estas correcciones son indispensables para darle fidelidad a las concentraciones de uranio en los materiales de referencia. Por otro lado, dicha corrección mejora la reproducibilidad en el proceso de preparación de futuras disoluciones.

## 5.2 Blancos analíticos y mezclas de lavado del sistema de introducción de muestra.

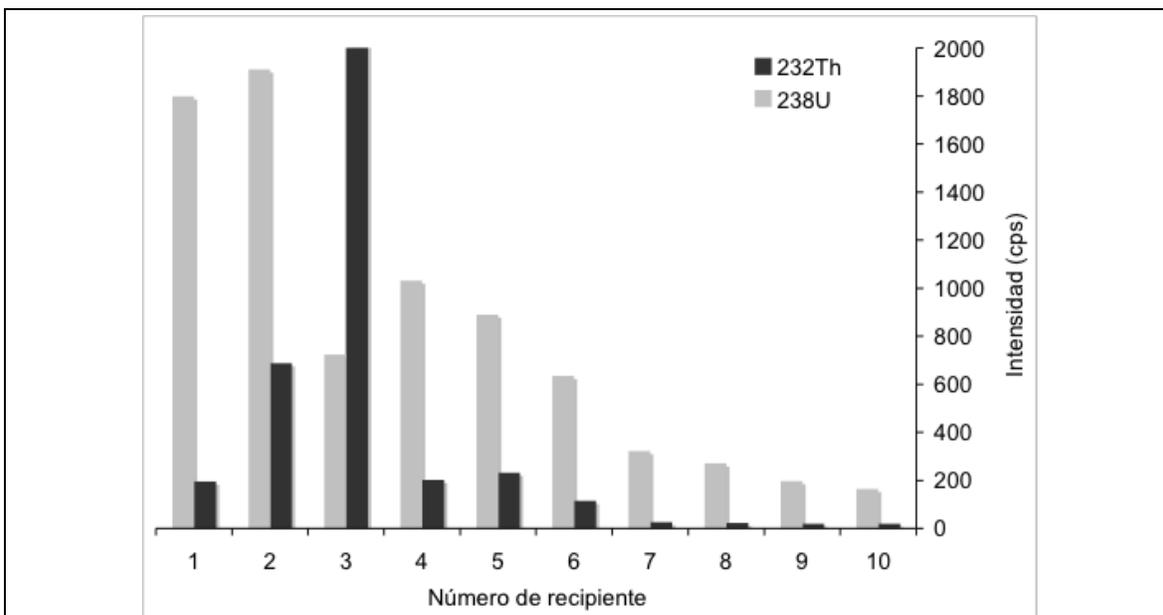
El lavado común de los recipientes destinados para análisis de isótopos de U y Th consiste en 3 etapas, la primera es limpieza con agua MQ, la segunda consiste en limpieza con agua regia (AR) y calentamiento por 24 hrs, finalmente la tercera es con HNO<sub>3</sub> 50% y calor durante 24 hrs, al final se enjuagan los recipientes con agua MQ y se almacenan en un recipiente tapado hasta su uso. A pesar de este proceso del lavado, se ha observado que algunos blancos analíticos presentaban contaminaciones debidas a los recipientes (~10ppt de <sup>238</sup>U), por lo cual se optó por probar diferentes mezclas de ácido (ver Tabla 6) para lixiviar el uranio y torio que pudiera permanecer en los recipientes. El proceso de lixiviación consiste en sumergir los recipientes completamente en la mezcla de ácidos por un tiempo determinado en una mezcla de ácidos (ver Tabla 6) hasta que se requiere utilizarlos. Dichas mezclas así como la duración del proceso de lixiviación se muestran en la Tabla 2. Una vez transcurrido el tiempo de lixiviación, los recipientes se enjuagan con agua MQ y se utilizan inmediatamente.

<b>Tabla 2. Pruebas de lixiviación de <sup>238</sup>U y <sup>232</sup>Th en los recipientes utilizados para los análisis.</b>		
<b>Num. de recipiente</b>	<b>Mezcla de ácidos</b>	<b>Tiempo de lixiviación</b>
1	10%HNO <sub>3</sub> , 30%HCl.	2 hrs. en frío
2	5%HNO <sub>3</sub> , 10%HCl.	2 hrs. en frío
3	10%HNO <sub>3</sub> , 30%HCl, 1 gota HF conc.	2 hrs. en frío
4	30%HNO <sub>3</sub> , 30%HCl, 1 gota HF conc.	2 hrs. en frío
5	30%HNO <sub>3</sub> , 30%HCl, 1 gota HF conc.	8 hrs. en frío
6	30%HNO <sub>3</sub> , 30%HCl, 1 gota HF conc.	12 hrs. en frío
7	30%HNO <sub>3</sub> , 30%HCl, 1 gota HF conc.	12 hrs. en calor
8	30%HNO <sub>3</sub> , 30%HCl, 3 gotas HF conc.	18 hrs. en calor
9	30%HNO <sub>3</sub> , 30%HCl, 3 gotas HF conc.	20 hrs. en calor
10	30%HNO <sub>3</sub> , 30%HCl, 3 gotas HF conc.	24 hrs. en calor
<b>Al final todos los recipientes deben ser enjuagados con agua MQ.</b>		

Se debe mencionar que todos los ácidos utilizados en este estudio fueron destilados varias veces antes de su uso (el # de destilaciones se indica con una

“x”), el HNO<sub>3</sub> (8x), el HCl (3x) y el HF (2x); estos ácidos tienen blancos de ≤ 0.5 pg/g y el agua MQ de 0.2 pg/g para uranio y para torio de < 0.1 pg/g para MQ y ácidos, ambos determinados por Q-ICP-MS.

Después de que transcurrió el tiempo de sumersión en las diferentes mezclas de ácido, los recipientes (Tabla 6) se enjuagaron con agua MQ, se rellenaron con HNO<sub>3</sub> 2% y se analizaron por Q-ICP-MS para evaluar cuánto uranio y torio permanecía en los recipientes, los resultados de dichos análisis se muestran en la Figura 2. En esta figura, se observa la intensidad de los isótopos mayores de uranio y torio en función de la mezcla de ácidos que se utilizó para limpiar los recipientes.



**Figura 2. Análisis de ácido nítrico 2 % en recipientes que permanecieron en lixiviación. Análisis de los isótopos más abundantes de U y Th en función del numero de recipiente.**

En la Figura 8 se puede observar que para los recipientes 4 ,5 y 6 en los que se utiliza la misma mezcla de ácidos y en donde la única diferencia es el tiempo de lixiviación, con forme se aumenta el tiempo de sumersión los blancos de uranio disminuyen, sin embargo los de torio permanece prácticamente constante. Después, para el recipiente 7 donde además del tiempo se le aplica calor, el blanco de torio disminuye más del 50 %. Para los recipientes 8, 9 y 10 se le

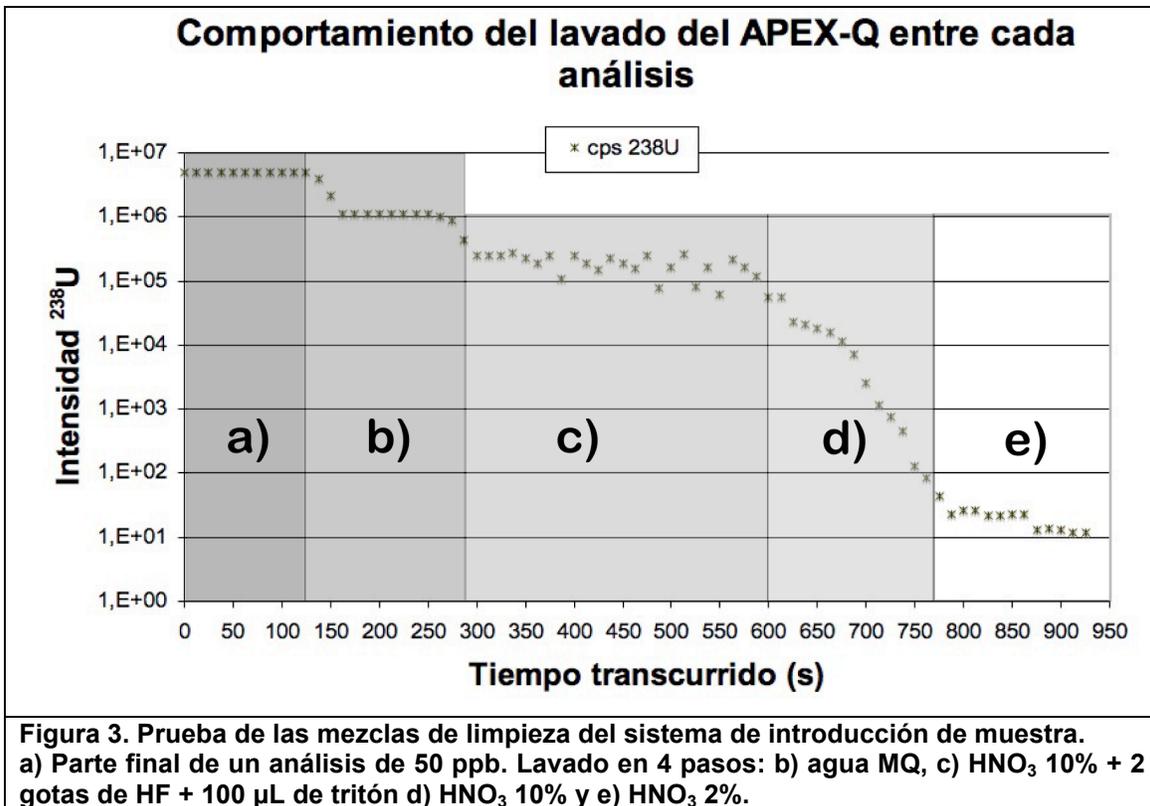
agregan 2 gotas de HF y se varía el tiempo de sumersión. De tal forma, con base en la Tabla 2 y en la Figura 2, se puede visualizar que la mejor proporción de ácidos para lixiviar el uranio y el torio de los recipientes por sumersión es: 30% $HNO_3$ , 30% $HCl$  y 3 gotas de HF concentrado por un periodo de 24 hrs en calor, previamente al análisis.

Otro aspecto que puede contribuir con el ruido en los análisis además de provocar errores por contaminación cruzada, es el lavado inadecuado del sistema de introducción de muestra (APEX-Q) entre cada análisis, por lo cual se evaluaron diferentes mezclas de lavado del APEX-Q. Después de probar varias mezclas, se optó por utilizar una modificación de las que utiliza McCulloch y Mortimer (2008) y que consiste en un lavado en 4 pasos. El primero, es un enjuague con agua MQ, el segundo es con  $HNO_3$  10% + 2 gotas de HF + 100  $\mu L$  de Tritón<sup>®1</sup>-X 100, el tercero es con  $HNO_3$  10% y el último es con  $HNO_3$  2%. De tal forma, en la Figura 3 se muestra un ejemplo del proceso de lavado que se utilizó entre cada análisis para asegurar que no existiera ninguna contaminación cruzada. En esta gráfica (Fig.9), se muestra la evolución de la intensidad de la señal de  $^{238}U$  en función del tiempo transcurrido, desde el final de un análisis de una disolución de 50 ppb de uranio hasta el término del proceso de lavado del APEX-Q. La primera parte de la gráfica (Figura 3a) exhibe una intensidad de la señal de  $^{238}U$  de  $\sim 55 \times 10^6$ , la cual es común para una disolución de 50 ppb de uranio. El siguiente paso después de que ha finalizado el análisis, consiste en un enjuague con agua MQ (Figura 3b) por  $\sim 2$  min, sin embargo, este enjuague no arrastra la suficiente cantidad de uranio como para bajar la señal por lo que se necesita un lavado más agresivo. En las siguientes dos etapas del lavado (Figura 3c y d) es donde la intensidad se abate por completo y se puede observar gráficamente que el uranio “sale” casi por completo después de  $\sim 12$  min de lavado, el ultimo paso (Figura 3e) es para

---

<sup>1</sup> El tritón es un surfactante no iónico que se utiliza como detergente suave (más referencias en [www.2spi.com.mx](http://www.2spi.com.mx)).

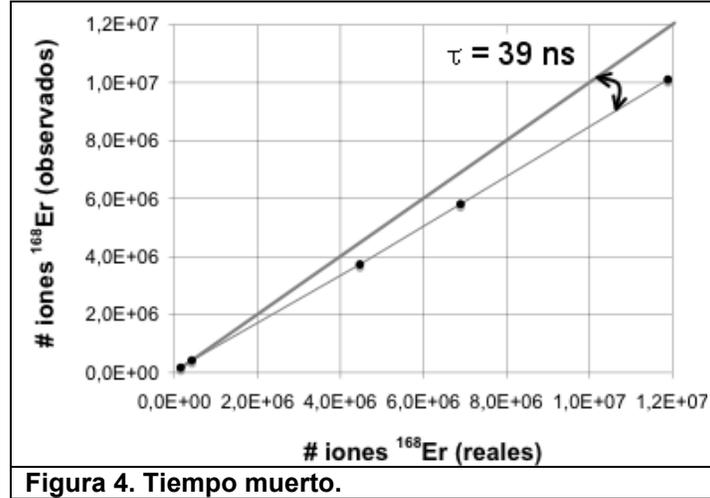
terminar de limpiar APEX-Q y para acondicionar el equipo para que reciba la siguiente muestra.



### 5.3 Calibración del detector.

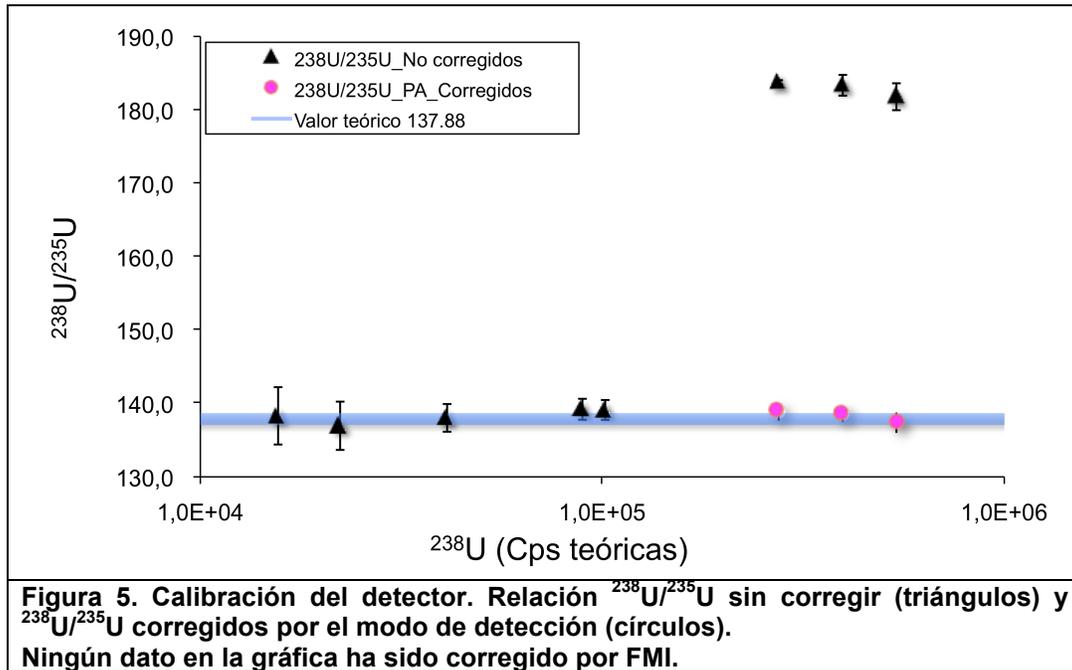
#### a) Tiempo muerto.

Para corregir el tiempo muerto ( $\tau$ ) se analizaron varias disoluciones con diferentes concentraciones de erbio (Er). Después de medir estas disoluciones, se determinó el tiempo muerto mediante la **¡Error!No se encuentra el origen de la referencia.**, con lo que se obtuvo un tiempo muerto de 39 ns. En la Figura 4 se presenta la intensidad de los iones de <sup>168</sup>Er observados en función de la intensidad de los iones <sup>168</sup>Er reales y se puede visualizar el efecto de la corrección del tiempo muerto en las mediciones. Después que se determinó el tiempo muerto del detector, el valor de  $\tau = 39$  ns se introduce en el espectrómetro para que quede registrado y así todas las intensidades puedan ser corregidas automáticamente.



**b) Modo de detección.**

En el Capítulo 2.12 se expuso el desarrollo matemático de la corrección por el modo de detección. La efectividad de dicha corrección se ejemplifica en la Figura 5, en la cual se presentan algunos valores de <sup>238</sup>U/<sup>235</sup>U en función de las cps teóricas de <sup>238</sup>U, las cuales representan el incremento en la concentración de uranio.



En la Figura 5, los triángulos representan los valores  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  sin ninguna corrección y los círculos representan los valores corregidos mediante el factor pulsos-análogo. En dicha figura, se puede observar que los valores  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  corregidos con el factor PA (*círculos*) convergen con la línea de los valores esperados. De tal forma, en este estudio el factor “PA” se determina en cada sesión y la corrección pulsos – análogo se efectúa para cada muestra. Por otro lado, cabe mencionar que los datos presentados en la Figura 11, aún presentan una pequeña desviación del valor teórico ( $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137.88$ ) debido a que hace falta corregirlos por el fraccionamiento másico instrumental ocasionado por el ICP.

### c) Discriminador de iones.

Por otro lado, para reducir el ruido de fondo se realizaron pruebas en el voltaje del discriminador de iones para evaluar su efecto en la intensidad de las señales y en el ruido de fondo. Básicamente, el cambio del voltaje en el discriminador de iones consiste en cambiar la línea base para la detección del haz iónico (Figura 6). Las pruebas consistieron en realizar mediciones de una disolución del estándar NIST SRM 960 de 50 ppb con diferentes voltajes del discriminador y observar como se comporta la intensidad de las señales de  $^{233}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$ . Los resultados de dichas pruebas se presentan en la Figura 7.

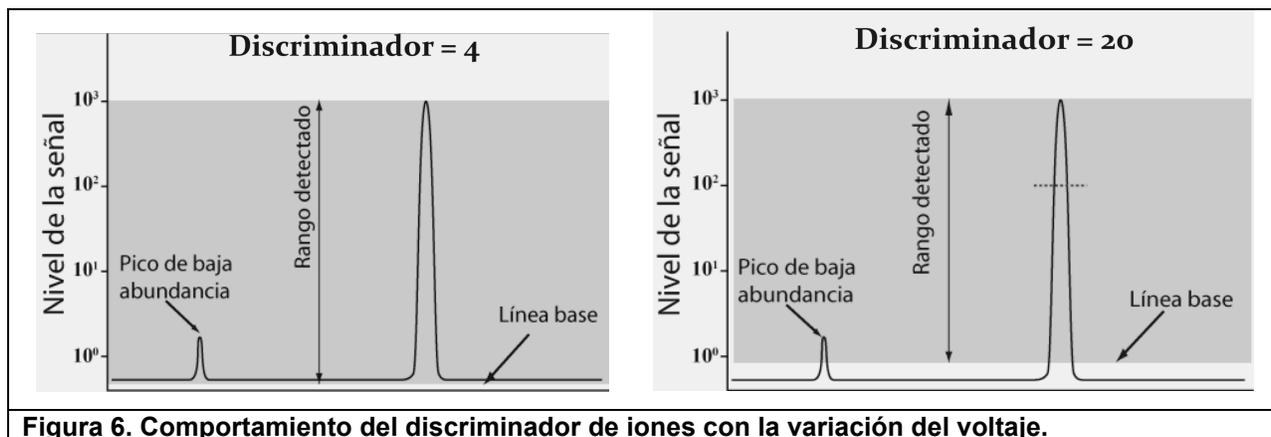
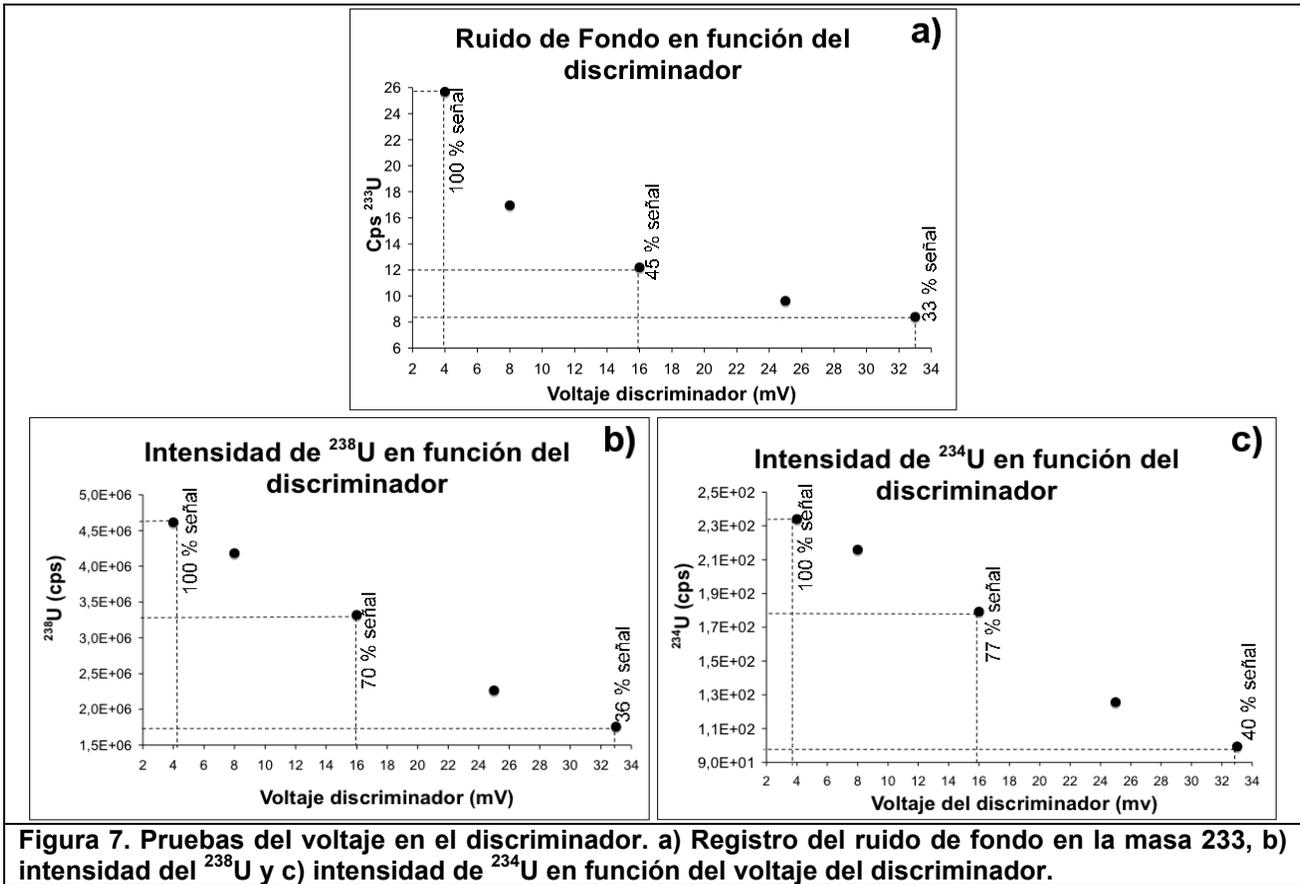


Figura 6. Comportamiento del discriminador de iones con la variación del voltaje.

Tomando en cuenta el comportamiento del discriminador (Figura 6) se entiende que la intensidad de las señales  $^{233}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$  disminuya con el aumento del voltaje a consecuencia de que el rango detectado es menor.

Debido a que no hay otras masas que registrar en 233, la señal  $^{233}\text{U}$  sirve para registrar el ruido de fondo (Figura 7a), aquí podemos observar que para un voltaje de 4mV se tenía un ruido de  $\sim 26$  cps, para un voltaje de 16mV un ruido de  $\sim 12$  cps y para un voltaje de 33 un ruido de  $\sim 8$  cps. Si observamos como afectan los mismos voltajes a las señales  $^{234}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$  (Figura 7c y b, respectivamente), tenemos que la pérdida en la intensidad de las señales por pasar de un voltaje de 4 a uno de 33mV es de  $\sim 65\%$ , sin embargo la pérdida en la intensidad al pasar a uno de 16mV es de  $\sim 25\%$  y se tiene un ruido de fondo de  $\sim 12$  cps (Figura 7a).



Es así como al realizar las pruebas en la variación del voltaje del discriminador y observar sus ventajas, se opta por utilizar un voltaje de 16 mV por que se obtiene un ruido de fondo de ~12 cps lo que equivale a un blanco de 0.15 pg/g y una pérdida de la señal de tan sólo el ~30%, alcanzando las condiciones de compromiso.

#### 5.4 Corrección del Fraccionamiento Másico Instrumental.

Para demostrar que la corrección del FMI entre los isótopos del mismo elemento es adecuada, se realiza el ejercicio de comparar el FMI esperado para la relación  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  en función del FMI que presenta la relación  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ . Dicha comparación se presenta en la Figura 8, ahí se observan valores experimentales de  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  que no han sido corregidos por el FMI, así como la línea del FMI esperado o teórico.

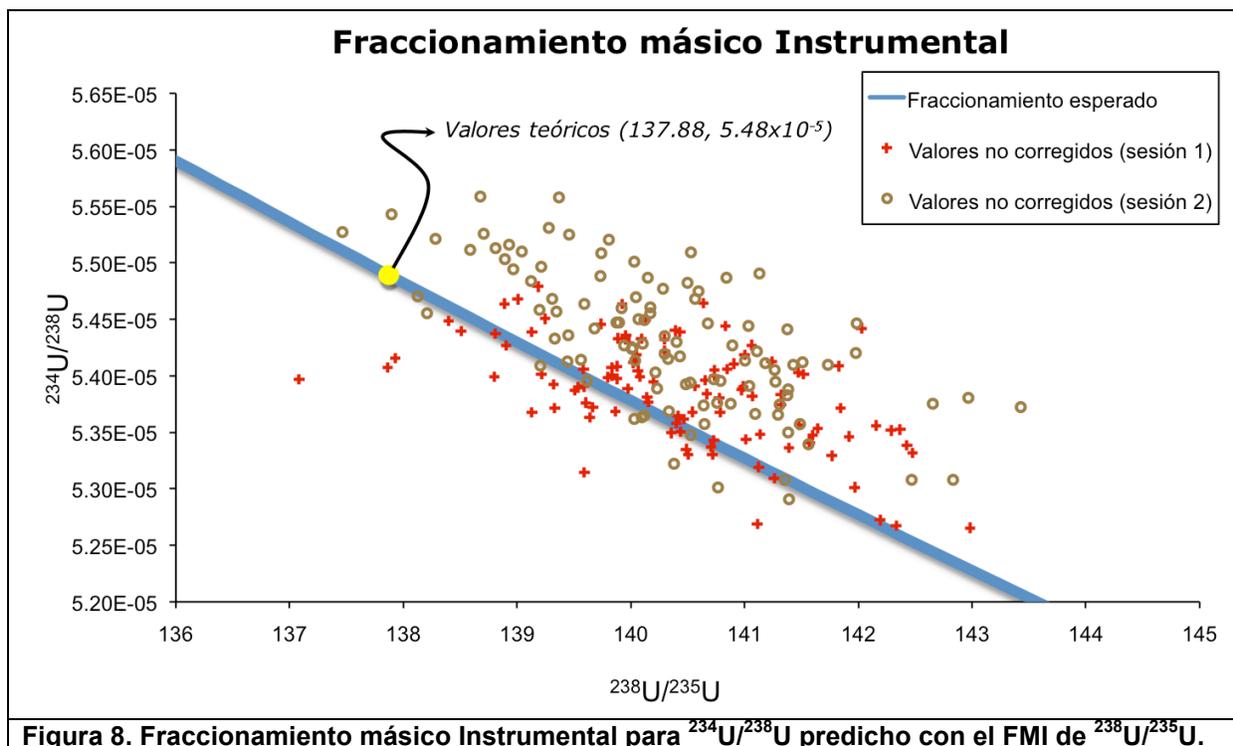


Figura 8. Fraccionamiento másico Instrumental para  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  predicho con el FMI de  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ .

El FMI esperado (Ecuación 1) se obtiene a partir de la **¡Error!No se encuentra el origen de la referencia.** (Capítulo 2.13), en donde las “Relaciones isotópicas experimentales” se han sustituido por los valores conocidos de las proporciones  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  para el estándar ALH (ver Capítulo 2.11).

$$\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)^{\text{TEÓRICO}} = \frac{5.48 \times 10^{-5}}{\left(\frac{137.88}{\left(\frac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}}\right)^{\text{MÓVIL}}}\right)^{\left(\frac{\ln\left(\frac{M_{234}/M_{238}}{M_{238}/M_{235}}\right)}{\ln\left(\frac{M_{238}/M_{235}}{M_{238}/M_{235}}\right)}\right)}$$

Ecuación 1

Donde:

M = Peso atómico.

$\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)^{\text{TEÓRICO}}$  = Relación teórica con un FMI conocido.

$\left(\frac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}}\right)^{\text{MÓVIL}}$  = Relación móvil.

137.88 = Relación  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  conocida.

$5.48 \times 10^{-5}$  = Relación  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  conocida.

En la Figura 8 se observa que la dispersión exhibida por los valores experimentales  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  se fraccionan de forma significativamente parecida al FMI  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  teórico, por lo que es congruente utilizar el FMI que presenta el par isotópico  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  para corregir el FMI de todos los isótopos de uranio.

Por otro lado, en el Capítulo 2.13 se comentó que la corrección del FMI no se puede aplicar para corregir relaciones isotópicas de elementos diferentes, por lo que, el FMI que presenta la relación  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$  *no* se pueden corregir mediante el FMI de  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ . De tal forma, en la Figura 9 se presentan valores experimentales de  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ , así como la línea de FMI esperado, esta recta (Ecuación 2) se deriva de la misma forma en que se derivó la Ecuación 1 pero con el valor conocido de la proporción  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$  ( $1.6939 \times 10^{-5}$ ) para ALH.

De esta manera, en la Figura 9 se observa que el FMI exhibido por los valores experimentales  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$  es diferente al determinado teóricamente con el FMI de  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ , por lo que no es congruente utilizar un fraccionamiento obtenido con isótopos de uranio para corregir el FMI que presenta la relación  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ .

En contraste, una relación entre isótopos del mismo elemento como la  $^{229}\text{Th}/^{230}\text{Th}$  se comporta de manera similar a la relación  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ , por lo que con un fraccionamiento estimado las relaciones torio-torio pueden ser corregidas, lo anterior se ilustra mejor en la Figura 10.

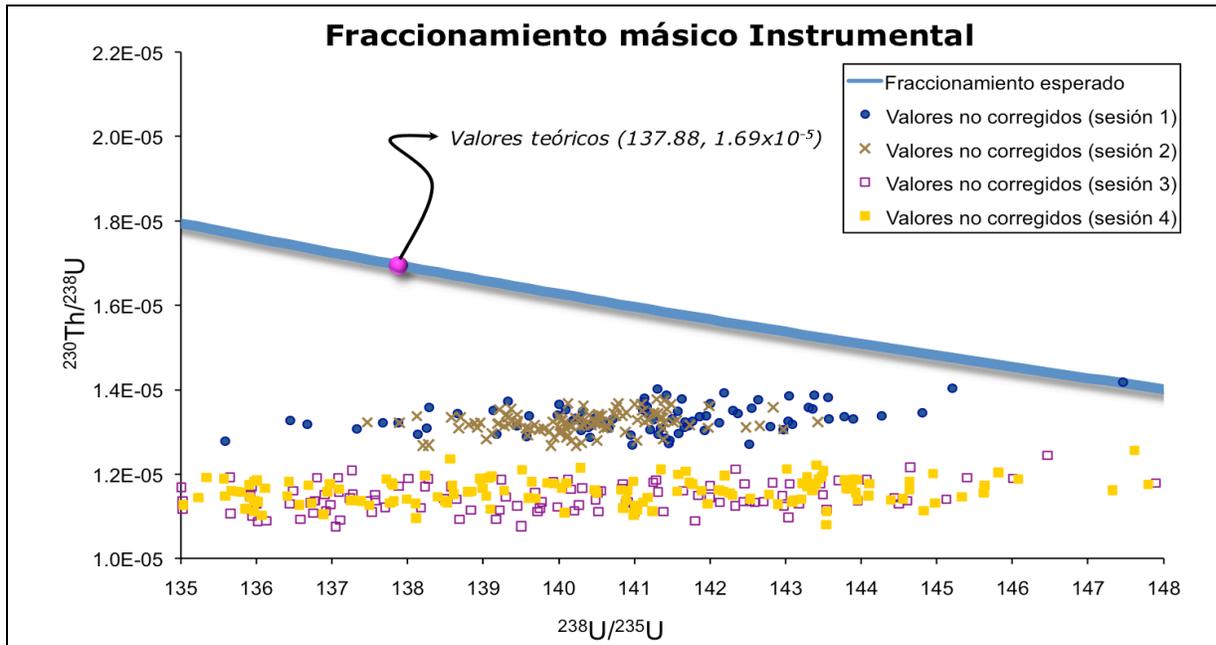


Figura 9. Fraccionamiento másico Instrumental de  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$  predicho con el FMI de  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ .

$$\left(\frac{^{230}}{^{238}}\right)^{\text{TEÓRICO}} = \frac{1.69 \times 10^{-5}}{\left(\frac{^{238}}{^{235}}\right)^{\text{MÓVIL}} \left(\frac{\ln\left(\frac{M_{230}/M_{238}}{M_{238}/M_{235}}\right)}{\ln\left(\frac{M_{238}/M_{235}}{M_{238}/M_{235}}\right)}\right)}$$

Ecuación 2

Donde:

M = Peso atómico.

$\left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{238}\text{U}}\right)^{\text{TEÓRICO}}$  = Relación teórica con un

FMI constante.

$\left(\frac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}}\right)^{\text{MÓVIL}}$  = Relación móvil.

137.88 = Relación  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  conocida.

$1.69 \times 10^{-5}$  = Relación  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$  conocida.

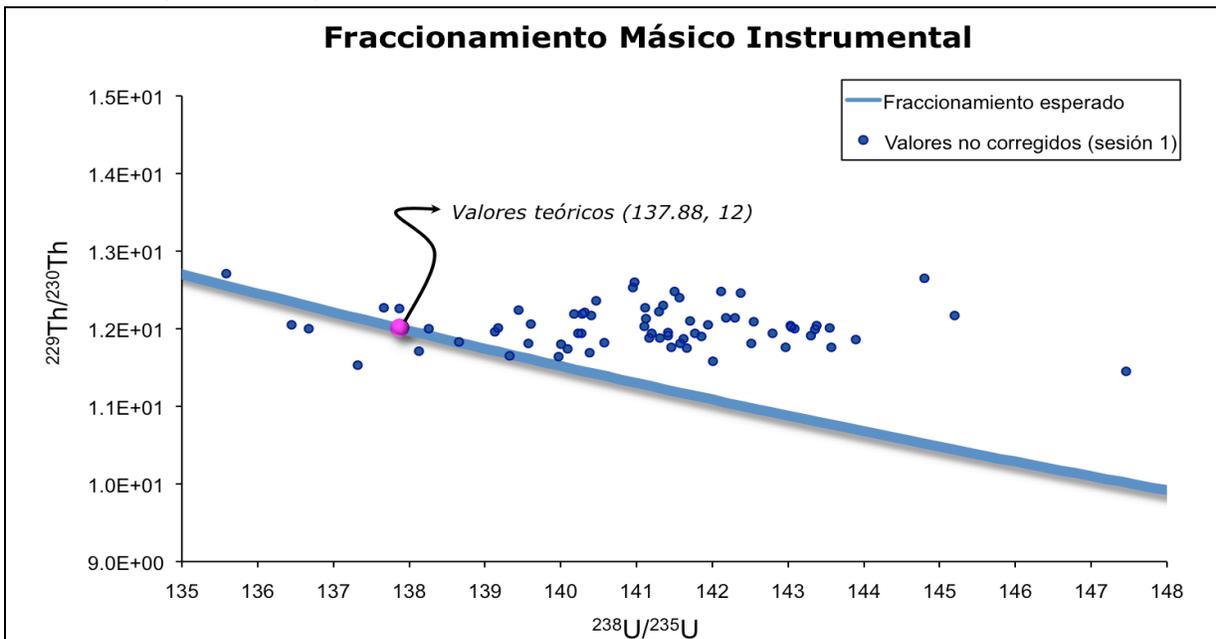


Figura 10. Fraccionamiento másico Instrumental de  $^{229}\text{Th}/^{230}\text{Th}$  predicho con el FMI de  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ .

Con base en lo discutido en los párrafos anteriores, la relación isotópica  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$  se determinará en dos pasos, el primero es determinar la cantidad (nmol) de  $^{230}\text{Th}$  por dilución isotópica con la relación  $^{229}\text{Th}/^{230}\text{Th}$  corregida por el FMI estimado con la relación  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  y como segundo paso, dividir los nmol de  $^{230}\text{Th}$  entre la cantidad de  $^{238}\text{U}$  (nmol) obtenidos por DI mediante la relación  $^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$  corregida con el mismo FMI.

### 5.5 Optimización instrumental del Q-ICP-MS.

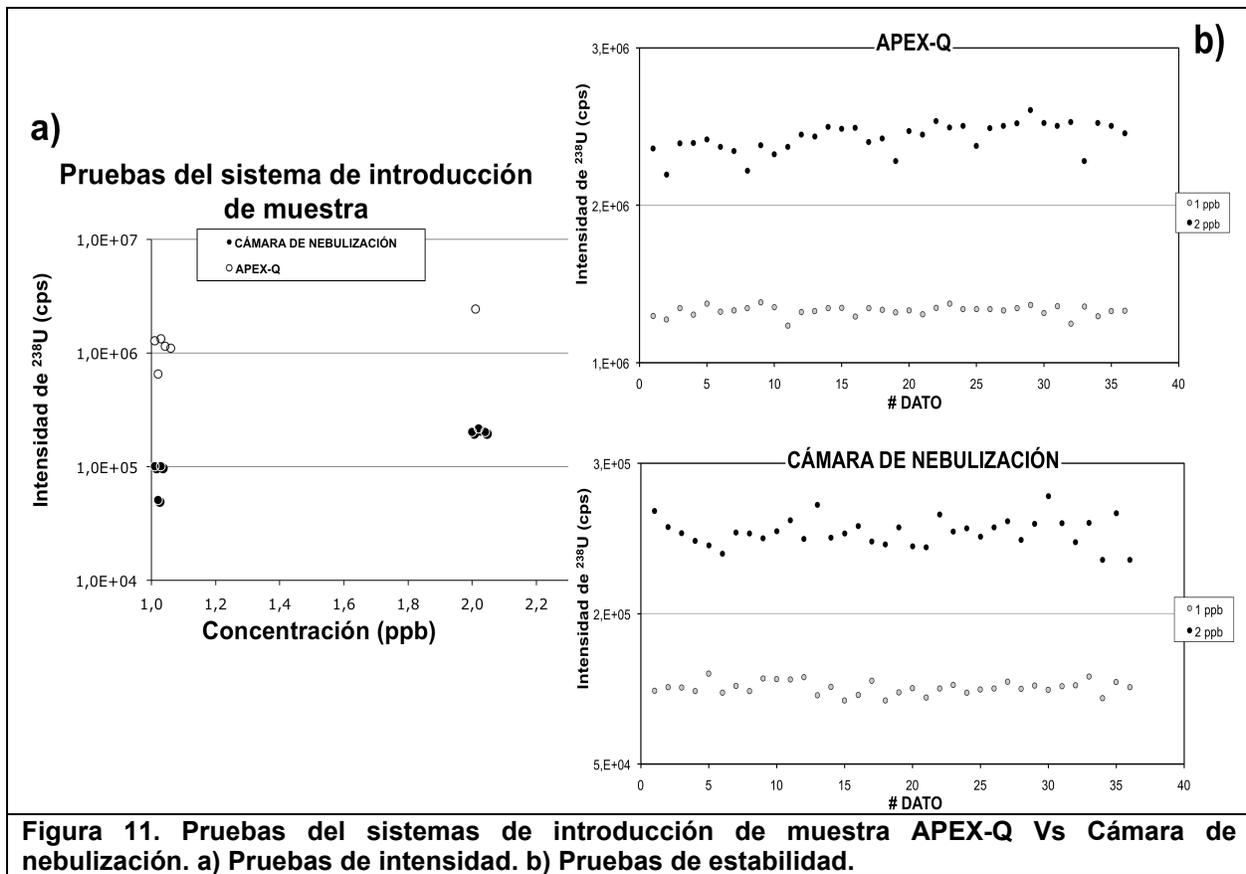
#### a) Adquisición de datos en el Q-ICP-MS: Los métodos de análisis isotópicos de uranio y torio.

La optimización instrumental comenzó con el diseño de los métodos de adquisición de datos en el Q-ICP-MS, para lo cual se partió de métodos básicos de análisis isotópico comúnmente utilizados para medir masas de torio y uranio, dichos métodos consisten en medir 3 intensidades por masa (p. ejemplo: 237.75, 238 y 238.25) en el intervalo de masas de 230 hasta 239 y con un tiempo de integración de 1 seg por masa, dichos métodos entregan 30 datos por masa y presentan una precisión mayor que el 1%.

Debido a que se necesita mejorar la precisión en los análisis se desarrollaron dos métodos de análisis isotópicos (MAI) uno para cuantificar isótopos de torio y otro para los isótopos de uranio. Se disminuye el tiempo de integración de los isótopos mayores y se aumenta el de los isótopos menores, además se realiza el análisis en 3 ciclos con la finalidad de incrementar la estabilidad de la señal. De tal modo, en el MAI de uranio se miden las masas 238, 236 y 237 con un tiempo de integración ( $t_i$ ) de 0.3 segundos (s), las masas 234, 235 y 233 con un  $t_i$  de 0.7 s y el ruido de fondo se registra en la masa 236. El tiempo de análisis total son 1160 s (19.3 min) divididos en 3 ciclos de 387 s (6.45 min). En el MAI de torio se miden las masas 228, 232 con un  $t_i$  de 0.5 s, las masas 229 y 230 con un  $t_i$  de 0.7 s y el ruido de fondo se registra en la masa 228. El tiempo de análisis total son 1452 s (24.2 min) divididos en 3 ciclos de 484 s (8 min).

**b) Sistemas de introducción de muestra: APEX-Q Vs Cámara de nebulización.**

Después del diseño de los MAIs, se realizaron diversas pruebas con los diferentes sistemas de introducción de muestra (cámara de nebulización y desolvatador APEX-Q). Dichas pruebas consisten en medir la intensidad de una disolución de 1 y 2 ppb (ng/g) de uranio buscando la mayor sensibilidad así como la mayor estabilidad en la señal. Los resultados de dichas pruebas se observan en la Figura 11.



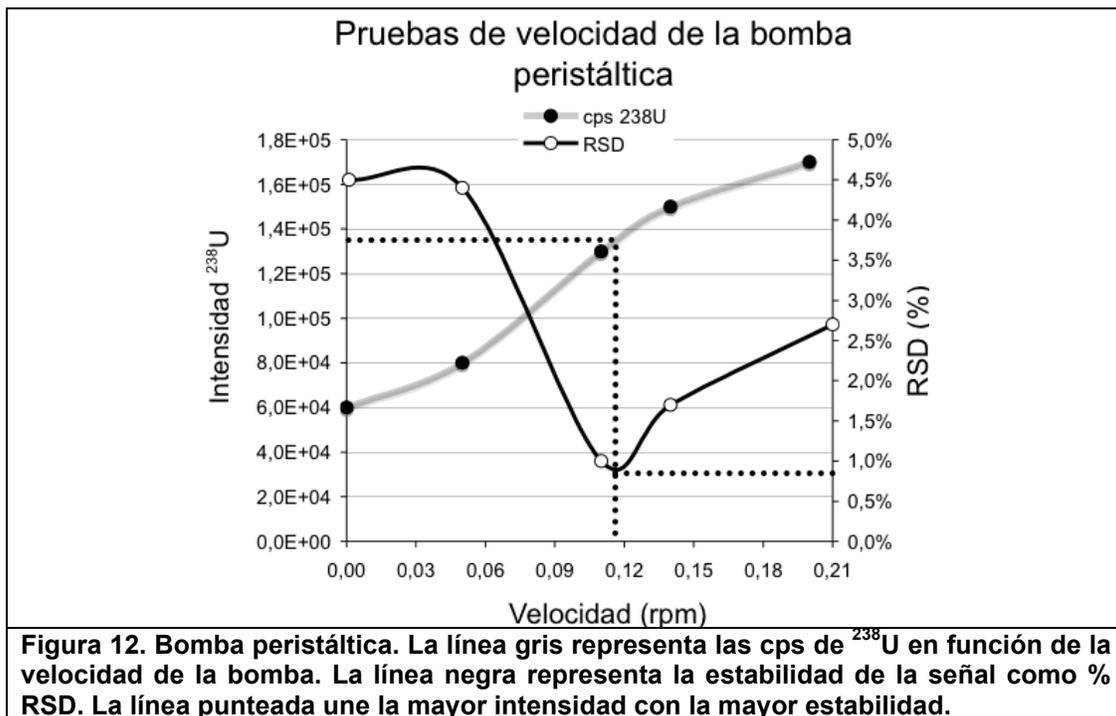
En esta figura (Figura 11a) se puede observar que al utilizar Apex-Q como sistema de introducción de muestra, se obtiene una sensibilidad mayor (un orden de magnitud) en comparación con la cámara de nebulización. Por otro lado, en la Figura 11b se muestra la estabilidad para muestras de 1 y de 2 ppb, medidas con

Apex-Q y con la cámara de nebulización, en esta gráfica se observa que la estabilidad con los diferentes sistemas de introducción de muestra es prácticamente la misma.

Después de las pruebas realizadas, se prefiere utilizar Apex-Q como sistema de introducción de muestra debido a que con él se obtiene una sensibilidad mayor y con más estabilidad en comparación con la cámara de nebulización.

**c) Bomba peristáltica: Velocidad Vs “Free Aspiration”.**

Siguiendo con la optimización instrumental, se probaron diferentes velocidades de la bomba peristáltica para aspirar la muestra (Figura 12). Naturalmente ocurre un incremento de la señal conforme se aumenta la velocidad de la bomba debido a que la cantidad de muestra aspirada es mayor, sin embargo la estabilidad de la señal no presenta mejoras significativas, así mismo se hicieron pruebas de aspiración libre o “free aspiration”, es decir velocidad cero de la bomba peristáltica, el consumo de muestra se reduce en un 20 % pero la señal disminuye más de un orden de magnitud y la estabilidad (% RSD) no mejora significativamente.



Después de realizar las pruebas de velocidad de la bomba peristáltica, se escoge una velocidad de 0.11 rpm para aspirar la muestra, por lo que el consumo de disolución para cada análisis es de ~13 g.

### 5.6 Determinaciones de la composición isotópica de uranio en NIST SRM 960 y ALH.

Después de establecer las condiciones instrumentales para obtener la mayor sensibilidad y estabilidad en las señales, se realizaron numerosos análisis de la composición isotópica de uranio en los estándares NIST SRM 960 y ALH con la finalidad de aplicar las mejoras instrumentales, de fijar los límites de detección para los isótopos menos abundantes y de establecer la reproducibilidad de las determinaciones isotópicas, así como para puntualizar la robustez de las correcciones fuera de línea de los análisis (por blanco, por el método de detección y por el FMI). De tal manera, en la Figura 13 se presentan algunos resultados obtenidos después de las mejoras instrumentales. En ambas gráficas se puede ver el efecto de la concentración de  $^{238}\text{U}$  en la precisión (2SE) de las determinaciones  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  y  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , se observa que conforme aumenta la concentración la precisión mejora. Se puede ver también que la mejor precisión se obtiene para concentraciones de 500 ppb ( $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}_{2\text{SE}} < 2\%$  y  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{2\text{SE}} < 4\%$ ), no obstante se pueden obtener precisiones comparables a partir de 30 ppb ( $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}_{2\text{SE}} = 6$  a  $2\%$  y  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{2\text{SE}} = 11$  a  $3\%$ ). Debido a lo anterior, se opta por utilizar una concentración de 50 ppb para los análisis de la composición isotópica de uranio.

Por otro lado, en las Figuras 20 y 21 se muestran todos los resultados de los análisis rutinarios de las proporciones isotópicas  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  y  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Dichos resultados representan análisis realizados en diversas fechas, sin embargo están ordenados con relación al progreso en las mejoras instrumentales, por lo cual, en la parte final de las gráficas de las Figuras 20 y 21 se pueden observar los

resultados obtenidos con las condiciones instrumentales óptimas, dichas condiciones se resumen en la Tabla 3.

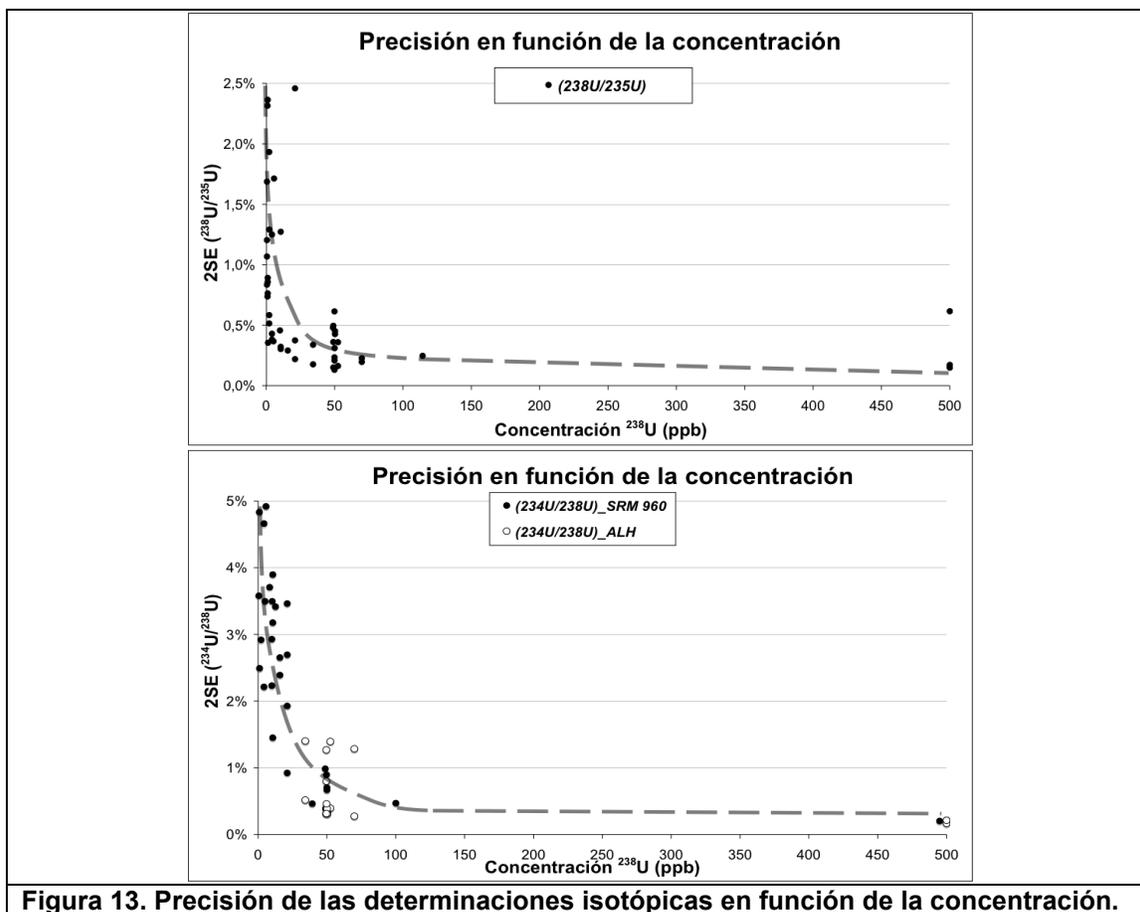
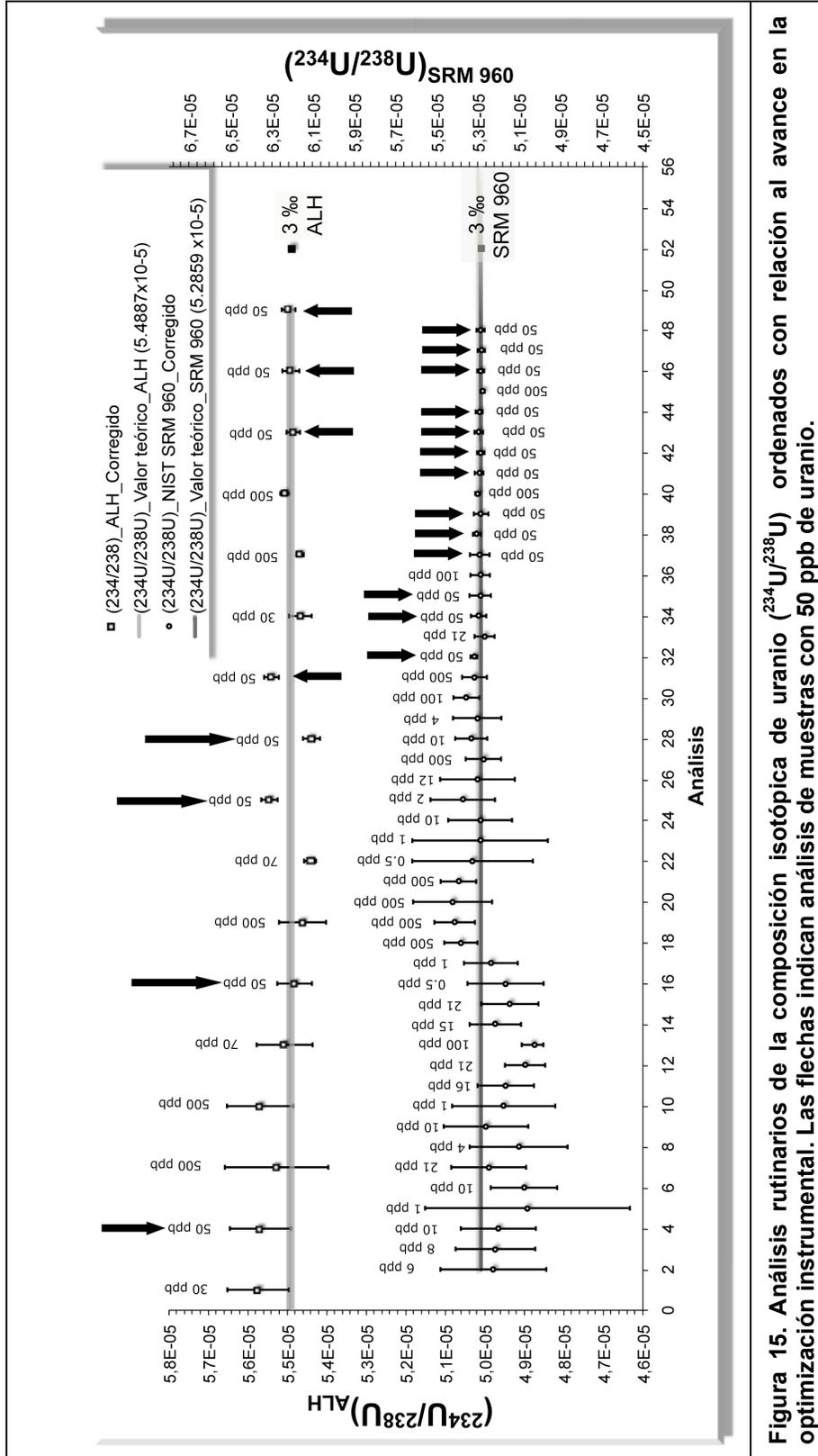


Figura 13. Precisión de las determinaciones isotópicas en función de la concentración.

Condiciones del plasma		Óptica iónica		Celda de reacción	
Poder RF	1450 W	Extractor 1	2.1 V	Modo de reacción	off
Factor RF	1.67 V	Extractor 2	143 V	H <sub>2</sub>	0 L/min
Profundidad muestra	5.6 mm	Omega Bias-ce	-18 V	He	0 L/min
Antorcha-H	1.4 mm	Omega Lens-ce	2.4 V	Detector	
Antorcha-V	-0.6 mm	Celda de entrada	-30 V	Discriminador	16 mV
Gas transporte	0.68 L/min	Enfoque QP	2 V	Análogo	1660 V
Gas realce	0.23 L/min	Celda de salida	-50 V	Pulsos	1300 V
Bomba peristáltica	0.11 rpm	Parámetro del octopolo			
Temperatura APEX	114 °C	Octopolo RF	170 V		
Parámetros del cuadrupolo		Octopolo desviación	-6 V		
QP Bias	-3.5 V				





**Figura 15. Análisis rutinarios de la composición isotópica de uranio (<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U) ordenados con relación al avance en la optimización instrumental. Las flechas indican análisis de muestras con 50 ppb de uranio.**

En estas figuras (20 y 21) se distingue claramente que la mejor precisión (2SE) y mejor exactitud en las determinaciones, se obtiene para concentraciones mayores o iguales que 20 ppb's ( $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  2SE  $\sim 1\%$  y  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  2SE  $\sim 2$  a  $3\%$ ). Lo anterior se debe a que a concentraciones de uranio menores la incertidumbre para analizar  $^{234}\text{U}$  comienza a ser bastante significativa a consecuencia de su baja abundancia (P. Ej. si  $[^{238}\text{U}] \approx 20$  ppb, entonces  $[^{234}\text{U}] < 1$  ppt), no obstante, errores de 2SE  $\sim 4$  a  $5\%$  para  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  y de  $\sim 1$  a  $2\%$  para  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , se pueden obtener rutinariamente para concentraciones menores que 10 ppb de  $^{238}\text{U}$ .

Por otro lado, en las mismas figuras también se puede apreciar la reproducibilidad de las determinaciones isotópicas, lo anterior se observa en la parte final de las gráficas, en donde se encuentran la mayor parte de los análisis con 50 ppb (ng/g) de  $^{238}\text{U}$ , en los cuales rutinariamente se obtiene una precisión  $\leq 3\%$  (2SE) para  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  y  $\leq 2\%$  para  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ , con lo que se puede dar por sentado que se tiene una reproducibilidad adecuada al determinar la composición isotópica de uranio.

Finalmente, con base en que todos los resultados presentados en las figuras 20 y 21 han sido corregidos por el ruido de fondo, por el modo de detección y por el FMI, se establece la robustez de las correcciones fuera de línea de los datos obtenidos mediante Q-ICP-MS.

### **5.7 Caracterización isotópica de los trazadores.**

Una de las partes más importantes en este estudio, fue sin duda la caracterización de las disoluciones trazadoras de uranio y torio. Como se mencionó en los capítulos anteriores, comúnmente la composición isotópica de los trazadores se obtiene por mediciones directas de la abundancia mediante ICP-MS. Dichas mediciones se realizaron en disoluciones con diferentes concentraciones de U-3A y T-9A (Capítulo 4.6).

En este estudio, el principal problema fue caracterizar adecuadamente la composición isotópica del trazador de torio. Dicho problema radicaba en que el

$^{230}\text{Th}$  presente en el trazador tenía una abundancia tan baja que estaba en el límite de detección, con lo que no podía medirse con certeza. Aún incrementando la concentración de trazador, la señal de  $^{230}\text{Th}$  no surgía totalmente del ruido de fondo, en cambio, al aumentar la cantidad de T-9A se corría el riesgo de gastar de más el trazador. El problema se resolvió con el cambio de voltaje en el discriminador, ya que al tener un ruido de fondo menor (~12 cps), las señal de  $^{230}\text{Th}$  se podía cuantificar de forma confiable (~80 cps, ya corregidas por blanco). Finalmente la caracterización isotópica de los trazadores de uranio y torio se presentan en las Tablas 8 y 9 respectivamente, y se visualizan gráficamente en las Figuras 22 y 23.

**Tabla 4. Resultados de la composición isotópica absoluta del trazador de uranio.**

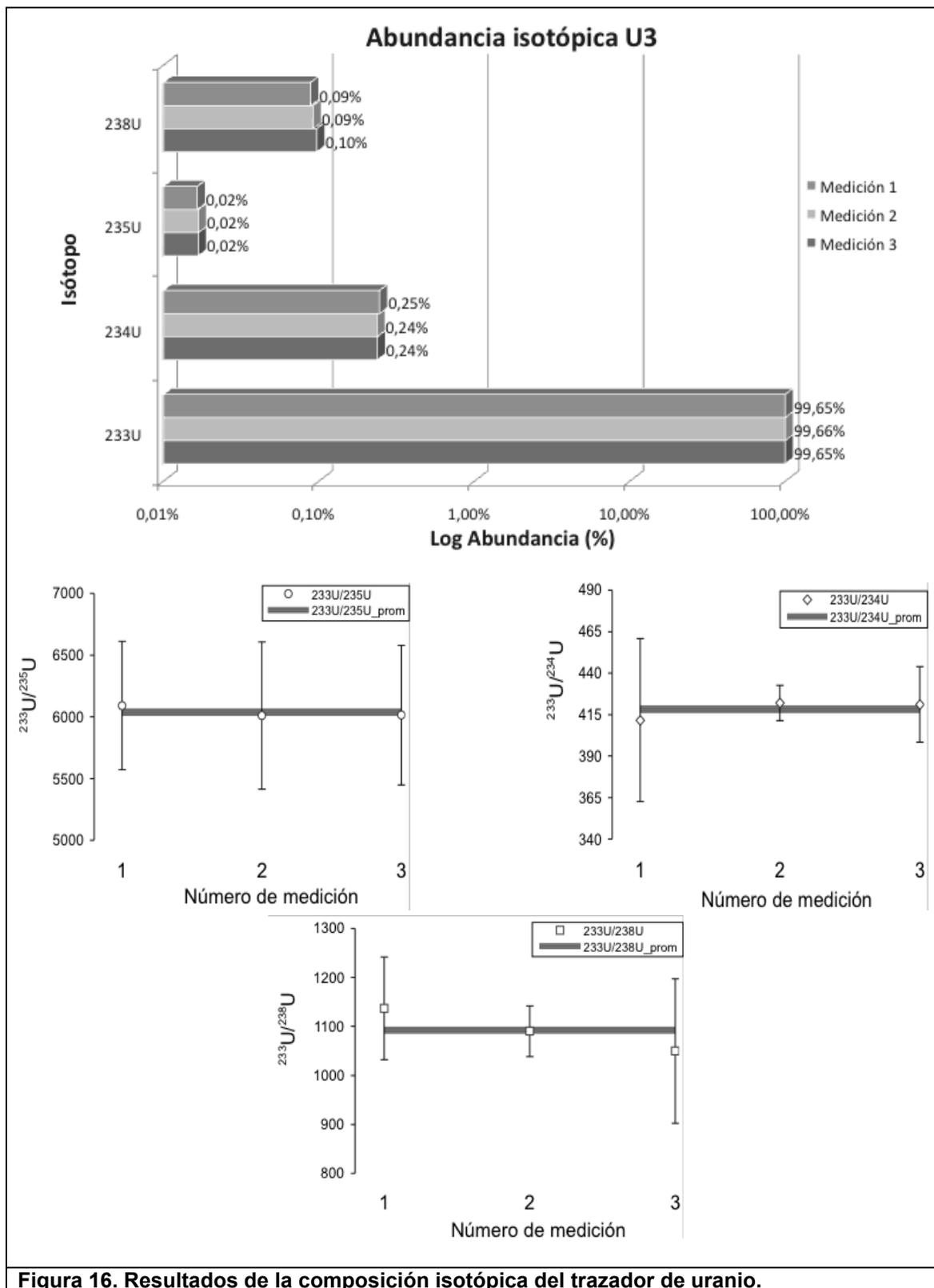
	# DE MEDICIÓN						Promedio	$\pm 1\sigma$
	1	$\pm 1\sigma$	2	$\pm 1\sigma$	3	$\pm 1\sigma$		
$^{233}\text{U}$	0.9965	<b>5.E-04</b>	0.9966	<b>9.E-05</b>	0.9965	<b>3.E-04</b>	<b>99.65%</b>	<b>6 E-04</b>
$^{234}\text{U}$	0.0024	<b>3.E-04</b>	0.0024	<b>6.E-05</b>	0.0024	<b>1.E-04</b>	<b>0.24%</b>	<b>3 E-04</b>
$^{235}\text{U}$	0.0002	<b>2.E-05</b>	0.0002	<b>2.E-05</b>	0.0002	<b>2.E-05</b>	<b>0.02%</b>	<b>3.5 E-05</b>
$^{238}\text{U}$	0.0010	<b>4.E-04</b>	0.0009	<b>4.E-05</b>	0.0010	<b>3.E-04</b>	<b>0.10%</b>	<b>5 E-04</b>
PROPORCIÓN								
$\frac{^{233}\text{U}}{^{234}\text{U}}$	411.67	<b>49.19</b>	422.03	<b>10.67</b>	421.10	<b>22.72</b>	<b>418.26</b>	<b>27.53</b>
$\frac{^{233}\text{U}}{^{235}\text{U}}$	6091.33	<b>520.99</b>	6010.07	<b>595.39</b>	6014.28	<b>565.45</b>	<b>6038.56</b>	<b>560.61</b>
$\frac{^{233}\text{U}}{^{238}\text{U}}$	1137.08	<b>104.78</b>	1090.16	<b>51.68</b>	1049.73	<b>147.37</b>	<b>1092.32</b>	<b>101.27</b>

$\sigma =$  Desviación estándar de la muestra.

**Tabla 5. Resultados de la composición isotópica absoluta del trazador de torio.**

	# DE MEDICIÓN								Promedio	$\pm 1\sigma$
	1	$\pm 1\sigma$	2	$\pm 1\sigma$	3	$\pm 1\sigma$	4	$\pm 1\sigma$		
$^{229}\text{Th}$	0.9904	<b>6.E-04</b>	0.9901	<b>6.E-04</b>	0.9901	<b>5.E-04</b>	0.9900	<b>2.E-04</b>	<b>99.02%</b>	<b>1 E-03</b>
$^{230}\text{Th}$	0.0015	<b>1.E-04</b>	0.0015	<b>1.E-04</b>	0.0015	<b>1.E-04</b>	0.0015	<b>1.E-04</b>	<b>0.15%</b>	<b>2 E-04</b>
$^{232}\text{Th}$	0.0081	<b>6.E-04</b>	0.0083	<b>6.E-04</b>	0.0084	<b>4.E-04</b>	0.0085	<b>2.E-04</b>	<b>0.83%</b>	<b>9 E-04</b>
PROPORCIÓN										
$\frac{^{229}\text{Th}}{^{230}\text{Th}}$	650.75	<b>56.49</b>	647.35	<b>29.49</b>	663.08	<b>64.68</b>	652.91	<b>45.32</b>	<b>653.52</b>	<b>49.00</b>
$\frac{^{229}\text{Th}}{^{232}\text{Th}}$	123.09	<b>8.64</b>	119.14	<b>3.78</b>	118.21	<b>5.68</b>	117.17	<b>2.57</b>	<b>119.40</b>	<b>5.17</b>

$\sigma =$  Desviación estándar de la muestra.



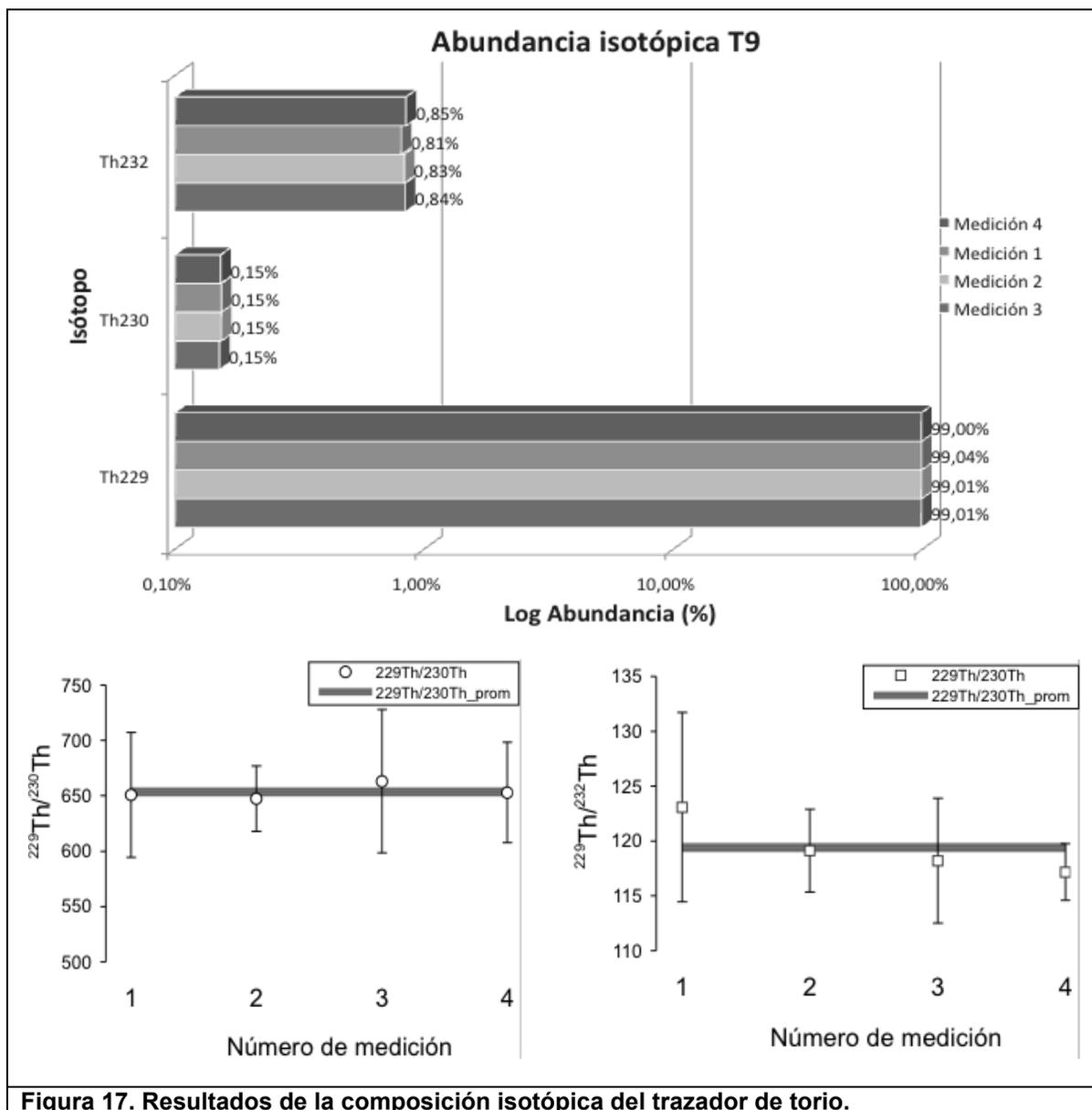
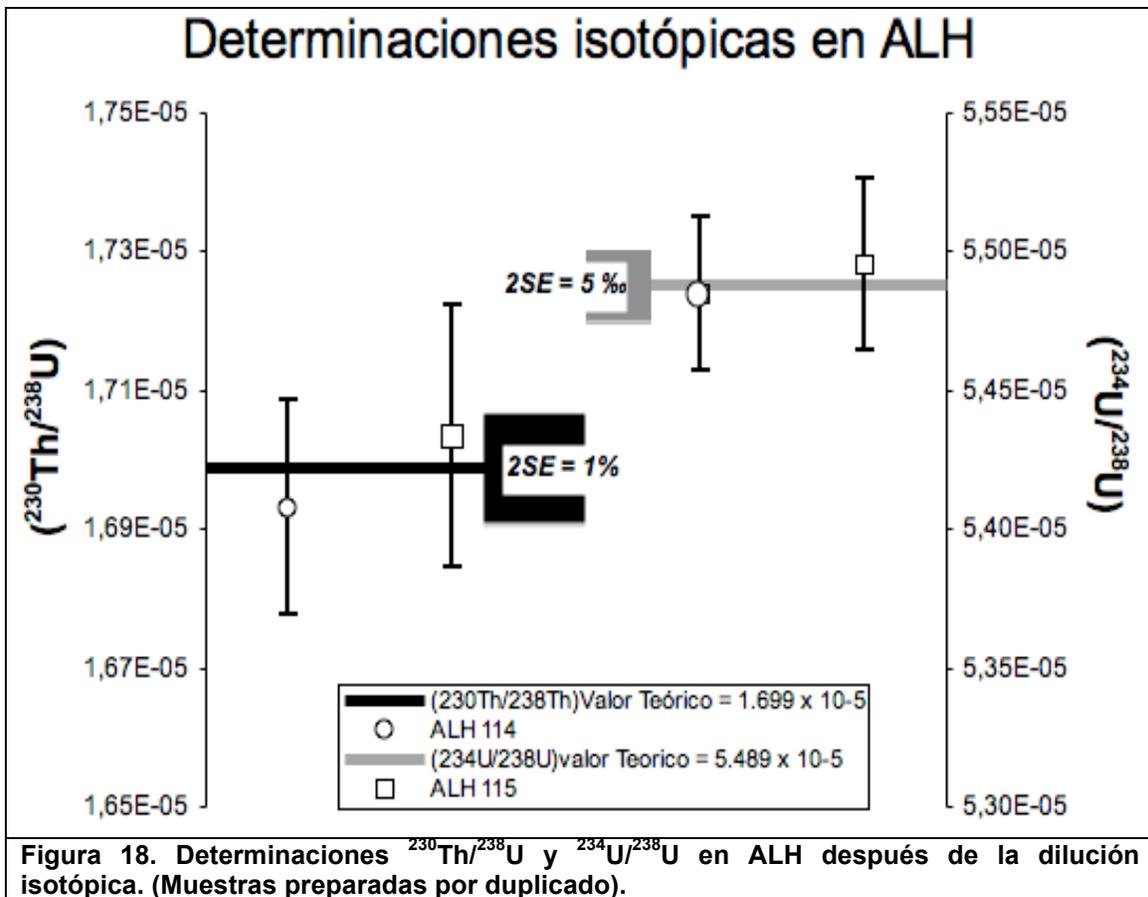


Figura 17. Resultados de la composición isotópica del trazador de torio.

En dichas tablas (Tabla 4 y Tabla 5) y figuras (Figura 16 y Figura 17) se reconoce que aunque la abundancia del isótopo trazador es mayor que 99%, existen algunos isótopos no esperados como el  $^{234}\text{U}$  en el trazador de uranio y el  $^{230}\text{Th}$  en el de torio. Por lo que se establece que los trazadores utilizados en este estudio son de baja pureza, no obstante con las modificaciones instrumentales realizadas se pudo caracterizar adecuadamente su composición isotópica.

**5.8 Determinaciones  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$  y  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  en ALH después de la Dilución Isotópica.**

Se prepararon 2 muestras iguales a partir del estándar ALH con el propósito de probar la exactitud, precisión y reproducibilidad de la técnica (metodología 4.7), así como para tener la certeza de que las relaciones  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$  y  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  se determinarán eficazmente en muestras naturales y de que dichas determinaciones serán reproducibles después de la DI. Estas determinaciones en el material de referencia (ALH) se consideran como una memoria de cálculo de los análisis rutinarios aplicados en las ocasiones que se requiera determinar  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$  y  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  mediante DI. Los resultados de dichas determinaciones se muestran en la Figura 18.



Los resultados presentados en la Figura 18 indican que se tiene una reproducibilidad adecuada en las determinaciones isotópicas puesto que las muestras se prepararon a partir de alícuotas iguales de la misma disolución patrón, pero fueron acondicionadas y analizadas como muestras diferentes (ALH-114 y ALH-115). Lo anterior indica que el proceso de preparación, acondicionamiento y análisis, es totalmente reproducible y consistente. Así mismo, al comparar dichos resultados con los valores teóricos (Figura 18), se observa que las determinaciones isotópicas realizadas en el Q-ICP-MS producen resultados considerablemente exactos y precisos (2SE ~ 5‰ para  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  y ~1% para  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ).

Los resultados presentados y discutidos hasta el momento, soportan la confianza en poder determinar eficazmente las relaciones isotópicas en muestras naturales y en poderlas datar por series de uranio mediante Q-ICP-MS.

## 5.9 Datación de estalagmitas por series de uranio mediante Q-ICP-MS.

### a) Sitios de muestreo y determinaciones isotópicas.

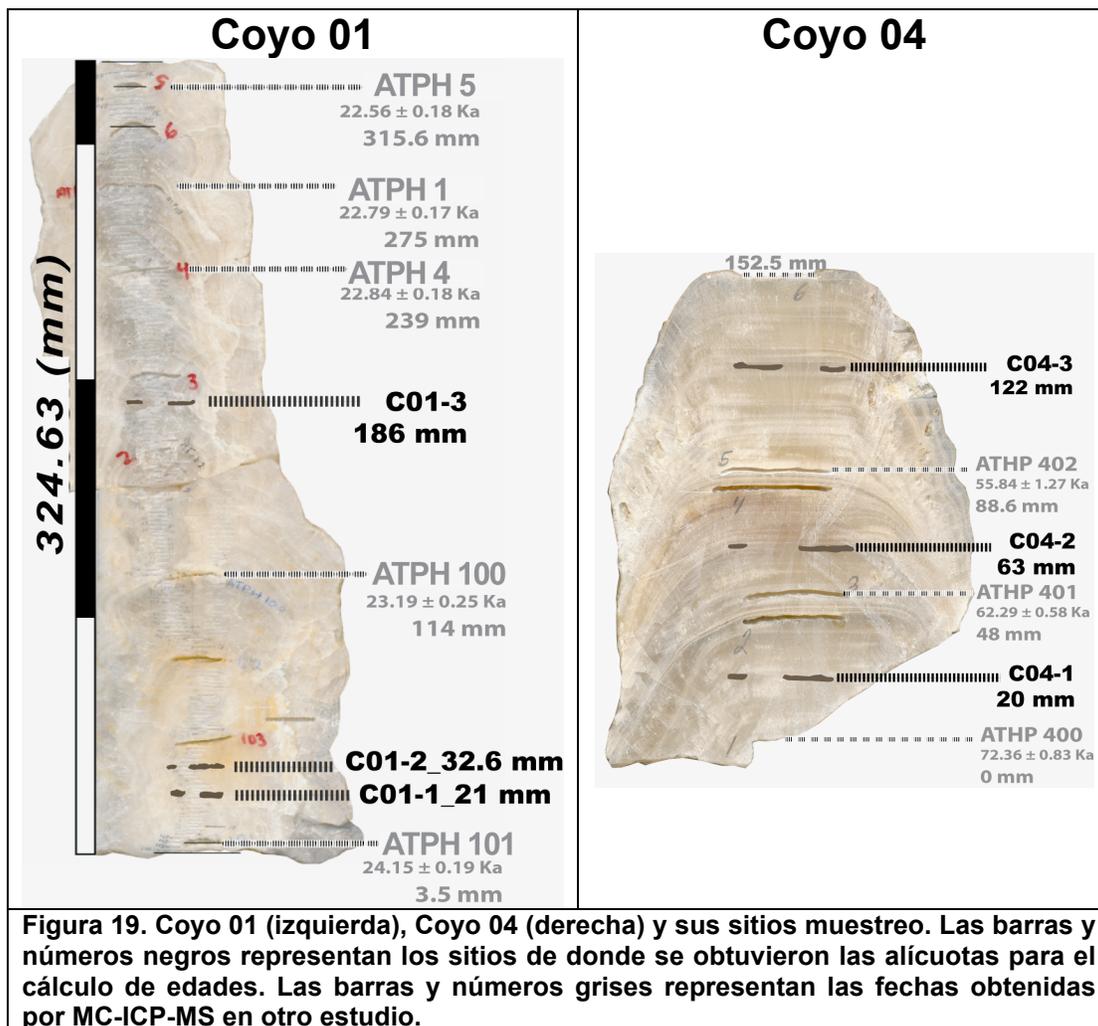
En la Figura 19 se encuentran señalados los sitios de muestreo de las estalagmitas, en donde se obtuvieron las alícuotas destinadas al fechamiento por series de U, así mismo en la Tabla 6 se resumen las distancias medidas desde la base para cada sitio.

<b>Tabla 6. Sitios de muestreo en las estalagmitas.</b>			
<b>Coyo 01</b>		<b>Coyo 04</b>	
<b>Clave de la muestra</b>	<b>Distancia desde la base (mm)</b>	<b>Clave de la muestra</b>	<b>Distancia desde la base (mm)</b>
C01-1	21.08	C04-1	20.27
C01-2	32.61	C04-2	63.00
C01-3	186.05	C04-3	122.19

Para Coyo 01 se eligieron 2 sitios de muestreo con los cuales se prueba la resolución espacial de las determinaciones isotópicas y de las dataciones (C01-1 y

C01-2), estos dos puntos de muestreo se encuentran separados entre si por ~11 mm. El tercer sitio de muestreo de donde se extrajo carbonato (C01-3) se encuentra en la parte superior de la estalagmita en donde se observa que la textura es diferente, además de que alrededor de este sitio no se cuenta con otras edades.

Por otro lado, para Coyo 04 se eligieron 3 sitios a lo largo del eje de crecimiento (Figura 19), en dicha figura se puede observar que la estalagmita no presenta cambios texturales tan contrastantes, por lo que los sitios de muestreo fueron elegidos con base en la separación a las edades obtenidas anteriormente con MC-ICP-MS.



Como se mencionó en la metodología (Capítulo 4.8), a cada alícuota de  $\text{CaCO}_3$  se le realizó un análisis de elementos traza para conocer las concentraciones de uranio y torio. Dicho análisis sirvió para calcular la cantidad de  $\text{CaCO}_3$  necesario para obtener la concentración de uranio requerida para las determinaciones isotópicas (~50 ppb) y para estimar las cantidades de trazador que se ha de agregar. Por otro lado, además de las determinaciones isotópicas en tres alícuotas de cada estalagmita, se hizo también un análisis por duplicado (tratándolo como otra muestra) para una alícuota seleccionada arbitrariamente, dicho duplicado se identifica con la clave de la muestra y la terminación “.2”, por ejemplo C01-3.2 es el duplicado de la alícuota C01-3. Además, junto con este grupo de muestras se analizó una disolución del estándar ALH que pasó por el mismo procedimiento que las alícuotas naturales y que servirá para monitorear los resultados obtenidos.

Después del análisis y de las correcciones fuera de línea, se obtienen las relaciones isotópicas con las cuales se realizan los cálculos de dilución isotópica, y finalmente se calculan las proporciones  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$  y  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  como en la memoria de cálculo del apartado 5.8. De tal forma, los resultados de las determinaciones isotópicas en las muestras de las dos estalagmitas y del estándar ALH (en equilibrio secular) después de la DI se presentan en la Tabla 7.

<b>Tabla 7. Resultados de las determinaciones isotópicas en carbonatos después de la DI.</b>				
<b>Clave de la muestra</b>	<b><math>^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}</math></b>	<b><math>\pm 2\text{SE}</math></b>	<b><math>^{234}\text{U}/^{238}\text{U}</math></b>	<b><math>\pm 2\text{SE}</math></b>
<b>Coyo 01</b>				
C01-1	0.286	0.0060	1.37	0.0127
C01-2	0.282	0.0062	1.375	0.0083
C01-3	0.258	0.0026	1.348	0.0083
C01-3.2	0.255	0.0035	1.334	0.0055
<b>Coyo 04</b>				
C04-1	0.842	0.0089	1.711	0.0044
C04-1.2	0.847	0.0132	1.716	0.0074
C04-2	0.745	0.0098	1.708	0.0082
C04-3	0.657	0.0071	1.703	0.0052
<b>Estándar</b>				
ALH	0.9430	0.0066	1.003	0.0049
<b>Nota: Relaciones de actividades y errores absolutos.</b>				

De la misma manera, en la Figura 20 se presenta el diagrama de isócronas en donde se grafican los resultados de la Tabla 7. En este diagrama (Fig. 26) la línea horizontal con el número 1 representa la composición isotópica en el equilibrio secular. Por otro lado, las líneas verticales en forma de abanico representan isócronas de edad rotuladas desde 10 hasta 350 Ka (marcando el límite superior del alcance temporal del método  $^{238}\text{U} - ^{230}\text{Th}$ ).

Este diagrama de isócronas se puede utilizar para estimar la edad de cada alícuota mediante la composición isotópica de U y Th medida experimentalmente.

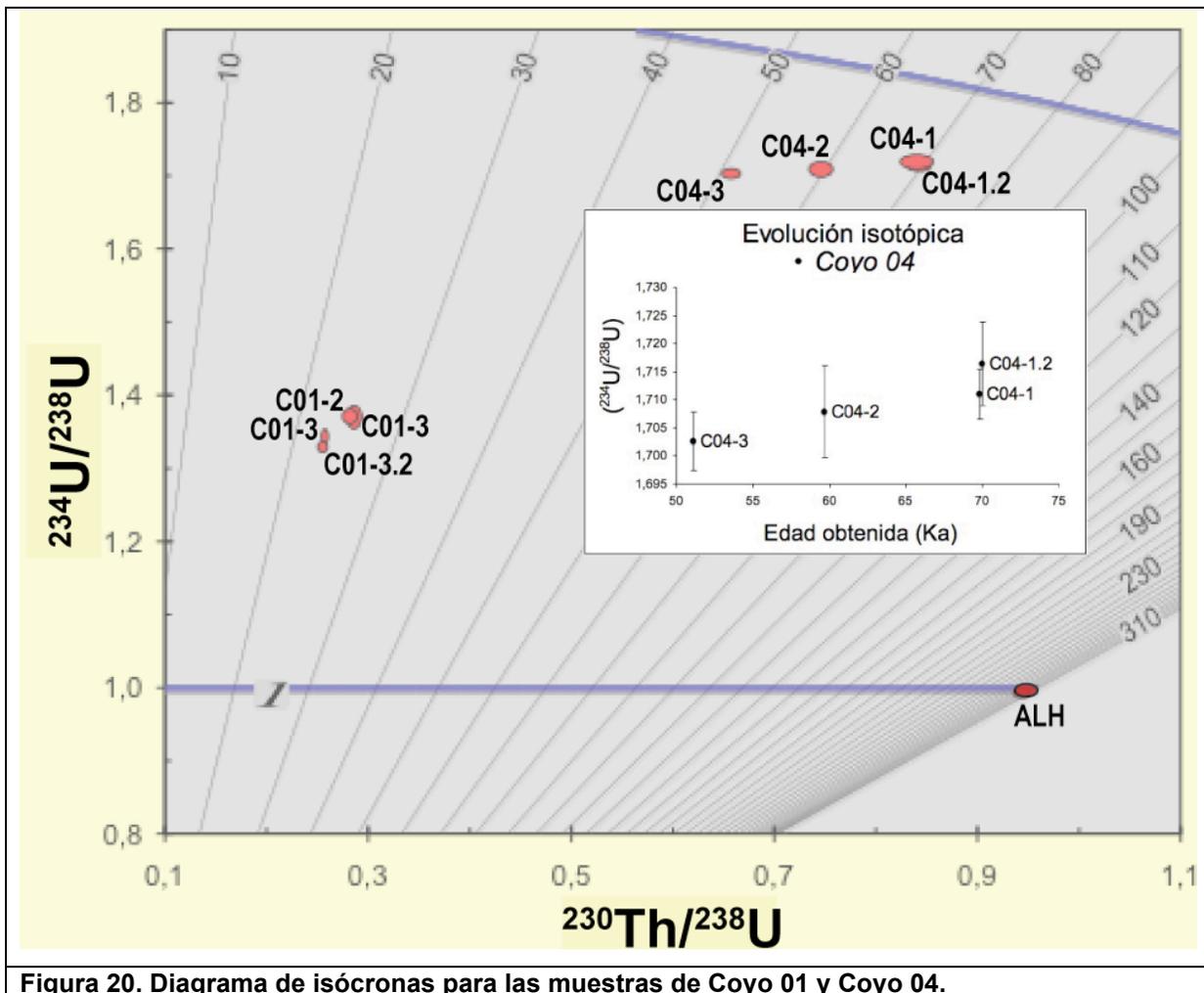


Figura 20. Diagrama de isócronas para las muestras de Coyo 01 y Coyo 04.

Otra cosa que podemos observar en este diagrama, es la composición isotópica de uranio característica de los carbonatos, la cual está marcada por una mayor proporción de  $^{234}\text{U}$  con relación al  $^{238}\text{U}$ . Este efecto se debe a que cuando el  $^{234}\text{U}$  es originado (por decaimiento radioactivo de  $^{238}\text{U}$ ) en la roca madre, deja tras de sí un daño en el cristal conocido como traza de fisión; este “hueco” ocasiona que el  $^{234}\text{U}$  sea más susceptible que el  $^{238}\text{U}$  (debido a que está protegido por la red cristalina del cristal) a la disolución por fases acuosas (Faure, 1986). Cuando el carbonato precipita en la estalagmita a partir de esta fase acuosa, el resultado es una composición isotópica  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  mayor que 1.

Finalmente en la Figura 26 se puede observar también el resultado del análisis isotópico en el estándar ALH, el cual como se comentó, se encuentra en equilibrio secular y por lo tanto cae sobre la línea (con el número 1) que delimita el equilibrio. De tal forma se puede tener la certeza de que la composición isotópica de uranio y torio se han determinado correctamente en el resto de las muestras.

**b) Cálculo de edades y comparaciones.**

En la Tabla 8 se presentan las edades absolutas calculadas, así como las edades pronosticadas para cada alícuota mediante los modelos de edad-crecimiento presentados en el Capítulo 4.9. Las edades se calcularon mediante la ecuación 9 presentada en el Capítulo 2.3,

$$\left[ \frac{^{230}\text{Th}}{^{238}\text{U}} \right] = 1 - e^{-\lambda_{230}t} + \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} \times \left[ \left[ \frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right] - 1 \right] \times \left( 1 - e^{(\lambda_{234} - \lambda_{230})t} \right)$$

Por ejemplo, para la muestra C04-1

$$\text{dicha ecuación sería: } 0.842 = 1 - e^{-9.2 \times 10^{-6}t} + \frac{9.2 \times 10^{-6}}{9.2 \times 10^{-6} - 2.8 \times 10^{-6}} \times [1.711 - 1] \times \left( 1 - e^{(2.8 \times 10^{-6} - 9.2 \times 10^{-6})t} \right)$$

ésta se resuelve de forma iterativa para t mediante el programa isoplot 2.49 (Ludwig, 2001) y los resultados se muestran en la Tabla 12.

Por otro lado, en la Figura 21 y 28a se muestran las edades que se obtuvieron mediante series de uranio por Q-ICP-MS graficadas dentro del modelo de edades para Coyo 01 y Coyo 04 respectivamente. De la misma forma, en las figuras 27 y

28b se muestran las edades obtenidas por pronóstico graficadas en su modelo de edades. Como se comentó en el Capítulo 4.9, para desarrollar un modelo de edades se asume que el crecimiento es constante entre los estratos fechados más próximos, por lo que las edades pronosticadas se ajustan a la tendencia de crecimiento, no obstante de que esta suposición se apega a la realidad comúnmente se necesita una edad absoluta para dar contundencia a los estudios que emplean modelos de edad-crecimiento.

**Tabla 8. Edades calculadas con Isoplot 2.49 y edades pronosticadas con los modelos de edades.**

Clave de la muestra	Distancia desde la base (mm)	<i>Edad obtenida (Ka)</i>	$\pm 2SE$	<i>Edad pronosticada (Ka)</i>	$(^{234}U/^{238}U)_0$	$\pm 2SE$
<b>Coyo 01</b>						
C01-1	21.0	<b>25.1</b>	0.66	<b>23.9</b>	1.40	0.02
C01-2	32.6	<b>24.7</b>	0.64	<b>23.9</b>	1.40	0.01
C01-3	186	<b>22.9</b>	0.33	<b>22.9</b>	1.37	0.01
<i>C01-3.2</i>	186	<b>22.9</b>	0.39	<b>22.9</b>	1.36	0.01
<b>Coyo 04</b>						
C04-1	20	<b>69.8</b>	1.15	<b>68.2</b>	1.87	0.01
<i>C04-1.2</i>	20	<b>70.0</b>	1.62	<b>68.2</b>	1.87	0.01
C04-2	63	<b>59.7</b>	1.16	<b>59.9</b>	1.84	0.01
C04-3	122	<b>51.1</b>	0.79	<b>50.5</b>	1.81	0.01
<b>Nota:</b> $(^{234}U/^{238}U)_0$ indica la relación inicial.						
<b>Las muestras por duplicado se realizaron con la misma alícuota de carbonato pero se prepararon, acondicionaron y analizaron como muestras diferentes, se pueden IDENTIFICAR con la clave de muestra pero con terminación “.2”.</b>						

Por otro lado, las figuras 27 y 28a permiten hacer una comparación entre las edades obtenidas mediante MC-ICP-MS y las edades obtenidas en este estudio mediante Q-ICP-MS. Empezando con la exactitud de las edades obtenidas, se puede decir que de las 8 alícuotas fechadas solo dos de ellas (C01-1 y C01-2) resultaron más viejas que el valor esperado, no obstante todas las demás tienen una edad congruente con su modelo de edad-crecimiento. Lo anterior nos reduce a dos posibilidades, la primera es que las edades obtenidas para C01-1 y C01-2 en este estudio sean incorrectas; y la segunda posibilidad pone en duda la

exactitud de la edad obtenida mediante MC-ICP-MS para la base de la estalagmita.

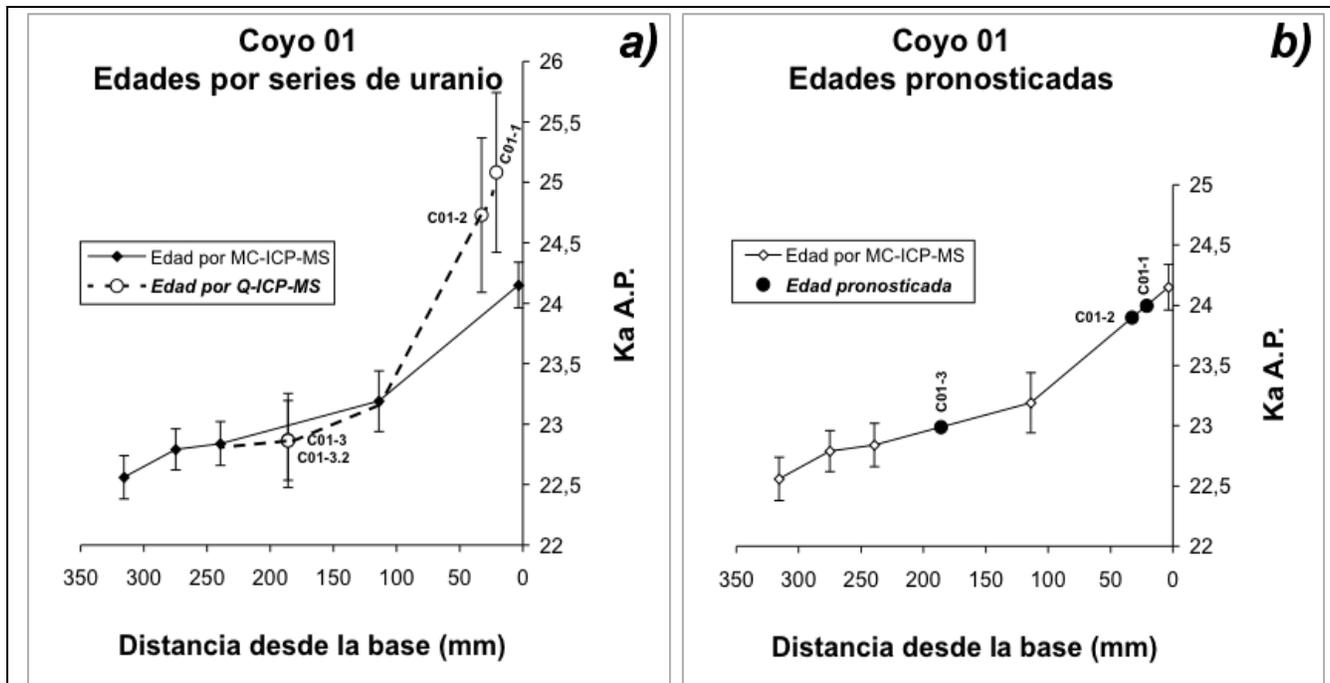


Figura 21. Comparación de las edades obtenidas para Coyo 01. a) Edades por series de uranio mediante Q-ICP-MS. b) Edades pronosticadas con el modelo de edades.

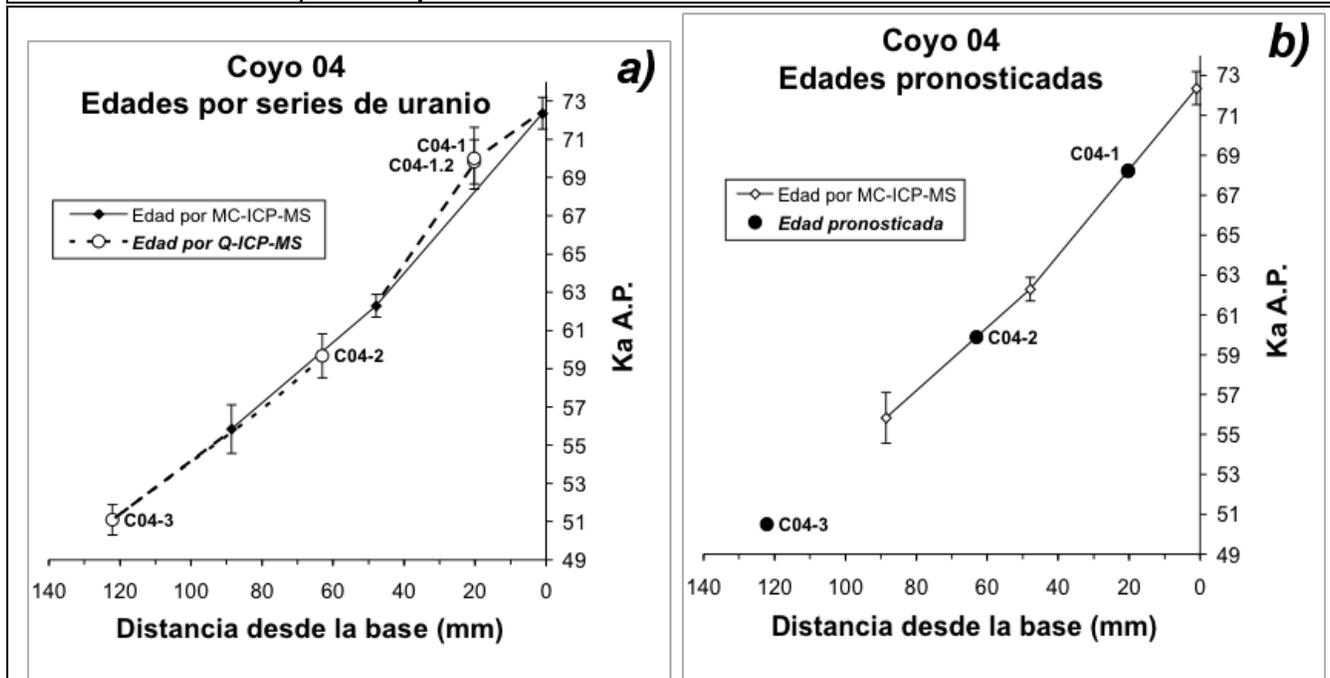


Figura 22. Comparación de las edades obtenidas para Coyo 04. a) Edades por series de uranio mediante Q-ICP-MS. b) Edades pronosticadas con el modelo de edades.

Una forma contundente para desechar alguna de las dos posibilidades, sería realizar una datación mediante Q-ICP-MS de la base de la estalagmita, sin embargo, esta opción está fuera de los objetivos de nuestro estudio. No obstante, este tema se puede discutir con la reproducibilidad de las edades obtenidas, con lo que se puede observar que para las alícuotas duplicadas (Figuras 27 y 28), es decir, las muestras C01-3, C01-3.2, C04-1 y C04-1.2, las edades que se obtuvieron tanto para Coyo 01 como para Coyo 04 son reproducibles en exactitud y precisión, lo que soportaría que los resultados obtenidos para el resto de las alícuotas sean adecuados y que por lo tanto la edad de la base para Coyo 01 puede ser diferente, sin embargo, se requiere de una edad absoluta para poder concluir con lo anterior.

Respecto a la precisión obtenida para cada método, es evidente que por la diferencia en la instrumentación un resultado obtenido mediante MC-ICP-MS debe ser más preciso que uno obtenido mediante Q-ICP-MS. Lo anterior se puede observar numéricamente con la Tabla 9, en donde se resumen los resultados obtenidos con los dos equipos.

<b>Tabla 9. Edades obtenidas con MC-ICP-MS y edades obtenidas con Q-ICP-MS.</b>							
<b>Coyo 01</b>							
<b>MC-ICP-MS</b>				<b>Q-CIP-MS</b>			
Muestra	Distancia (mm)	Edad (Ka)	2SE (Ka)	Muestra	Distancia (mm)	Edad (Ka)	2SE (Ka)
ATPH 101	3.47	24.15	0.19	C01-1	21.08	25.08	0.66
ATPH 100	113.98	23.19	0.25	C01-2	32.61	24.73	0.64
ATPH 4	239.34	22.84	0.18	C01-3	186.05	22.87	0.33
ATPH 1	274.94	22.79	0.17	C01-3.2	186.05	22.86	0.39
ATPH 5	315.65	22.56	0.18				
<b>Coyo 04</b>							
<b>MC-ICP-MS</b>				<b>Q-CIP-MS</b>			
Muestra	Distancia (mm)	Edad (Ka)	2SE (Ka)	Muestra	Distancia (mm)	Edad (Ka)	2SE (Ka)
ATPH 400	0.000	72.36	0.83	C04-1	20.27	69.83	1.15
ATPH 101	47.880	62.29	0.58	C04-1.2	20.27	70.01	1.62
ATPH 402	88.558	55.84	1.27	C04-2	63.00	59.67	1.16
				C04-3	122.19	51.10	0.79

En la Tabla 13 podemos observar que el error (2SE) más grande para Coyo 01 obtenido con MC-ICP-MS es de 0.25 mientras que para los resultados derivados con Q-ICP-MS (para la misma estalagmita) es de 0.66, este error representa un poco más del doble en comparación con los obtenidos mediante MC-ICP-MS.

Por otro lado, si comparamos la precisión obtenida en las dataciones de Coyo 04 tenemos que el error más grande obtenido con MC-ICP-MS es de 1.27 y para Q-ICP-MS es de 1.62, los cuales son muy semejantes, lo que hace resaltar los resultados obtenidos en este estudio. Es así como se puede señalar lo siguiente: los resultados obtenidos con MC-ICP-MS son más precisos que los que se obtienen con Q-ICP-MS, sin embargo para edades mayores la diferencia en precisión disminuye; por otro lado, la precisión y exactitud obtenidas en este estudio mediante Q-ICP-MS para las edades, pueden competir con las que se obtienen en otros laboratorios y con otros equipos, lo que abre la posibilidad de extender nuestro método a otro tipo de materiales y muestras.

## 6. Conclusiones y alcances.

En México, no se había intentado desarrollar una metodología para cuantificar los isótopos de las series de desequilibrio isotópico de uranio y torio en muestras naturales, ni para realizar dataciones mediante series de uranio mediante Q-ICP-MS. En este estudio se ha logrado desarrollar la metodología necesaria para realizar determinaciones isotópicas de U y Th mediante dilución isotópica así como para datar materiales carbonatados mediante el método  $^{238}\text{U} - ^{234}\text{U} - ^{230}\text{Th}$  por Q-ICP-MS.

Para conseguir lo anterior, se comenzó con una exhaustiva optimización instrumental utilizando materiales de referencia (preparados en este estudio), con lo cual se pudieron alcanzar niveles de precisión de por-mil en los análisis de la composición isotópica de uranio. Por otro lado, con la caracterización de los trazadores se logró cuantificar adecuadamente el  $^{230}\text{Th}$  mediante dilución isotópica y así se pudo determinar confiablemente la relación  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ , la cual junto con  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  son indispensables para obtener las edades.

Posteriormente se probó ésta técnica de análisis isotópico en carbonatos para determinar edades absolutas mediante el análisis del desequilibrio isotópico en la serie de decaimiento de  $^{238}\text{U}$ , con lo cual se logró obtener la edad de seis diferentes muestras con dos duplicados para dos diferentes estalagmitas. Las edades obtenidas concuerdan con los modelos de edad-crecimiento que se desarrollaron con edades obtenidas mediante MC-ICP-MS en otro estudio, por lo que se puede concluir que la técnica para determinar edades absolutas aquí presentada es confiable, reproducible y robusta.

Por otro lado, en un futuro a corto plazo la cuantificación de isótopos de uranio y torio mediante DI por Q-ICP-MS hecho en el Instituto de Geología, se podrá extender a distintas áreas de los estudios ambientales tales como: paleontología, vulcanología, etc. Así mismo, nuestro método de datación  $^{238}\text{U} - ^{234}\text{U} - ^{230}\text{Th}$  diseñado para carbonatos con poca o nula contaminación detrítica, podrá ser aplicado de inmediato a distintas muestras carbonatadas como caliches,

travertinos y carbonatos provenientes de sedimentos lacustres. Finalmente y de la misma forma, a mediano y largo plazo se podrán obtener edades de carbonatos biogénicos fósiles así como de otras fases minerales.

**7. Referencias.**

- Andersen, M.B., Stirling, C.H., Potter, E.-K., and Halliday, A.N., 2004, Toward epsilon levels of measurement precision on  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  by using MC-ICPMS: *International Journal of Mass Spectrometry*, v. 237, p. 107-118.
- Audi, G., Bersillon, O., Blachot, J., and Wapstra, A.H., 1997a, The N evaluation of nuclear and decay properties: *Nuclear Physics A*, v. 624, p. 1-124.
- Bateman, H., 1910, Solution of a system of differential equations occurring in the theory of radioactive transformations.: *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, v. 15, p. pp. 423–427.
- Baxter, D.C., Rodushkin, I., Engstrom, E., and Malinovsky, D., 2006, Revised exponential model for mass bias correction using an internal standard for isotope abundance ratio measurements by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 21, p. 427-430.
- Bernal, J.-P., Eggins, S.M., and McCulloch, M.T., 2005, Accurate in situ  $^{238}\text{U}$ - $^{234}\text{U}$ - $^{232}\text{Th}$ - $^{230}\text{Th}$  analysis of silicate glasses and iron oxides by laser-ablation MC-ICP-MS: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 20, p. 1240-1249.
- Bernal, J.P., Eggins, S.M., McCulloch, M.T., Grün, R., and Eggleton, R.A., 2006, Dating of chemical weathering processes by in situ measurement of U-series disequilibria in supergene Fe-oxy/hydroxides using LA-MC-ICPMS: *Chemical Geology*, v. 235, p. 76-94.
- Bourdon, B., Turner, S., Henderson, G. M., y Lundstrom, C. C., 2003, Introduction to U-series Geochemistry; *Geochemical Society., Mineralogical Society of America*, 656 p.
- Bradshaw, N., J, H.E.F., and Sanderson, N.E., 1989, Inductively coupled plasma as an ion source for high-resolution mass spectrometry: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 4, p. 801.

- Broecker, W.S., 1963, A preliminary evaluation of uranium series inequilibrium as a tool for absolute age measurement on marine carbonates: *Journal of Geophysical Research*, v. 68, p. 2817-2834.
- Cali, J.P., 1972, Standard Reference Material 960: National Bureau of Standards Certificate of Analysis.
- Chen, J.H., Wasserburg G. J., 1981, Isotopic determination of uranium in picomole and subpicomole quantities: *Analytical Chemistry*, v. 53, p. 2060-2067.
- Cheng, H., Edwards, R.L., Hoff, J., Gallup, C.D., Richards, D.A., and Asmerom, Y., 2000, The half-lives of uranium-234 and thorium-230: *Chemical Geology*, v. 169, p. 17-33.
- Cowan, G.A. and Hans. H.; 1976, The variability of the natural abundance of  $^{235}\text{U}$ : *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 40, p. 1487-1490.
- Dickin, A.P., 1995, *Radiogenic Isotope Geology*, Cambridge University Press, 490pp.
- Doherty, W., Grégoire, D.C., and Bertrand, N., 2008, Polynomial mass bias functions for the internal standardization of isotope ratio measurements by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 63, p. 407-414.
- Edwards, R.L., Chen, J.H., and Wasserburg, G.J., 1986,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}$ - $^{232}\text{Th}$  systematics and the precise measurement of time over the past 500,000 years: *Earth & Planetary Science Letters*, v. 81, p. 175-192.
- Eikenberg, J., Vezzu, G., Zumsteg, I., Bajo, S., Ruethi, M., and Wyssling, G., 2001, Precise two chronometer dating of Pleistocene travertine: The  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  and  $^{226}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}(0)$  approach: *Quaternary Science Reviews*, v. 20, p. 1935-1953.
- Fairchild, I.J., Smith, C.L., Baker, A., Fuller, L., Spotl, C., Matthey, D., McDermott, F., and E.I.M.F., 2006, Modification and preservation of environmental signals in speleothems: *Earth-Science Reviews*.

- Fassett, J.D., 1995, Isotopic and nuclear analytical techniques in biological systems: A critical study-X. Elemental isotope dilution analysis with radioactive and stable isotopes (Technical Report): Pure and Applied Chemistry, v. 67, p. 1943 - 1949.
- Faure, G., 1986, Principles of Isotope Geology, John Wiley & sons, 589pp.
- Gamble, V.C., Gallup, C.D., Hodell, D.A., Anselmentti, F. y Brenner, M., 2007. Preliminary U-Th Dating of Endogenic Gypsum From Lake Petén-Itzá, Guatemala. Eos Trans. AGU, Jt. Assem. Suppl., 88(23): Abstract PP43C-03.
- Hernández-Mendiola, E., 2008, Indicadores Geoquímicos de condiciones paleohidrológicas y paleoclimáticas en una estalagmita desarrollada durante el Último Máximo Glacial. [Tesis de licenciatura]: México, D. F., Universidad Nacional Autónoma de México. 89pp.
- Holmgren, K., Lee-Thorp, J.A., Cooper, G.R.J., Lundblad, K., Partridge, T.C., Scott, L., Sithaldeen, R., Siep Talma, A., and Tyson, P.D., 2003, Persistent millennial-scale climatic variability over the past 25,000 years in Southern Africa: Quaternary Science Reviews, v. 22, p. 2311-2326.
- Houk, R.S., Fassel, V.A., Flesch, G.D., Svec, H.J., Gray, A.L., and Taylor, C.E., 1980, Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements: Analytical Chemistry, v. 52, p. 2283-2289.
- Ivanovich M and Harmon., 1992, Uranium-Series Disequilibrium. Applications to Earth Marine, and Environmental Sciences., Oxford Science Publications, 910 p.
- Ingle, C.P., Sharp, B.L., Horstwood, M.S.A., Parrish, R.R., and Lewis, D.J., 2003, Instrument response functions, mass bias and matrix effects in isotope ratio measurements and semi-quantitative analysis by single and multi-collector ICP-MS: Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 18, p. 219-229.

- Jaffey, A.H., Flynn, K.F., Glendenin, L.E., Bentley, W.C., and M., E.A., 1971, Precision measurement of half-lives and specific activities of  $^{235}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$ : Physical Review C, v. 4, p. 1889-1906.
- Latham, A.G., Schwarcz, H.P., and Ford, D.C., 1986, The paleomagnetism and U-Th dating of Mexican stalagmite, DAS2: Earth and Planetary Science Letters, v. 79, p. 195-207.
- Ludwig, K.R., Grauch, R. I., Nutt, C. J., Nash, J. T., Frishman, David., and Simmons, K. R., 1987, Age of uranium mineralization at the Jabiluka and Ranger deposits, Northern Territory, Australia; new U-Pb isotope evidence.
- Ludwig, K.R., Simmons, K. R., Szabo, B. J., Winograd, I. J., Landwehr, J. M., Riggs, A. C., y Hoffman, R. J., 1992, Mass-Spectrometric  $^{230}\text{Th}$ - $^{234}\text{U}$ - $^{238}\text{U}$  dating of the Devils Hole calcite vein: Science, v. 258, p. 284-287.
- Ludwig, K.R., and Titterton, D.M., 1994, Calculation of isochrons, ages, and errors: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 58, p. 5031-5042.
- Ludwig, K.R., 2001, User's manual for Isoplot 2.49: A geochronological toolkit for Microsoft Excel, Berkeley Geochronology Center, Special Publication 4, 1–70.
- Luo, X., Rehkämper, M., Lee, D.-C., Halliday A. N., 1997, High precision  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  and  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  measurements using energy-filtered ICP magnetic sector multiple collector mass spectrometry: International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, v. 171, p. 105-117.
- Maréchal, C.N., Télouk, P., and Albarède, F., 1999, Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry: Chemical Geology, v. 156, p. 251-273.
- Mas, J., Ma, R., McLeod, C., González-Labajo, J., Cox, A. y Watson, P., 2006, Determination of  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  isotope ratios in environmental waters by quadrupole ICP-MS after U stripping from alpha-spectrometry counting sources.: Analytical and Bioanalytical Chemistry, v. 386, p. 152-160.

- McCulloch, M.T., and Mortimer, G.E., 2008a, Applications of the  $^{238}\text{U}$ - $^{230}\text{Th}$  decay series to dating of fossil and modern corals using MC-ICPMS: *Australian Journal of Earth Sciences*, v. 55, p. 955-965.
- Russell, W.A., Papanastassiou, D.A., Tombrello, T.A., 1978, Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials: *Geochimica et Cosmochimica Acta* v. 42, p. 1075-1090.
- Sharp, W.D., Ludwig, K.R., Chadwick, O.A., Amundson, R., and Glaser, L.L., 2003, Dating fluvial terraces by  $^{230}\text{Th}/\text{U}$  on pedogenic carbonate, Wind River Basin, Wyoming: *Quaternary Research*, v. 59, p. 139-150.
- Shen, C.-C., Lawrence Edwards, R., Cheng, H.b , Dorale, J.A., Thomas, R.B., Bradley Moran, S., Weinstein, S.E., Edmonds, H.N., 2002, Uranium and thorium isotopic and concentration measurements by magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry: *Chemical Geology* v. 185, p. 165-178.
- Shen, C.-C., Lin, H.-T., Yu, E.-F., Wang, X., and Dorale, J.A., 2006, Measurements of natural uranium concentration and isotopic composition with permil-level precision by inductively coupled plasma-quadrupole mass spectrometry.: *Geochemistry, Geophysics and Geosystems.*, v. 7.
- Stirling, C.H., Esat, T.M., McCulloch, M.T., Lambeck, K. , 1995, High-precision U-series dating of corals from Western Australia and implications for the timing and duration of the Last Interglacial: *Earth and Planetary Science Letters* v. 135, p. 115-130
- Timothy, J.S.R., Francois., 2003, A fast and sensitive ICP-MS assay for the determination of  $^{230}\text{Th}$  in marine sediments: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 55, p. 2075-2078.
- Van Calsteren, P., and Thomas, L., 2006, Uranium-series dating applications in natural environmental science: *Earth-Science Reviews; ISOTopes in PALaeoenvironmental reconstruction (ISOPAL)*, v. 75, p. 155-175.

- Verma, S.P., 2005, Estadística básica para el manejo de datos experimentales: Aplicación en la Geoquímica (Geoquimiometría): México, D. F., Universidad Nacional Autónoma de México.
- Wang, X.F., Auler, A.S., Edwards, R.L., Cheng, H., Ito, E., and Solheid, M., 2006, Interhemispheric anti-phasing of rainfall during the last glacial period: *Quaternary Science Reviews*, v. 25, p. 3391-3403.
- Williams, M.D.D., Patrick. Dunkerley, David. Kershaw, Peter. Chappell, John., 1998, *Quaternary Environments*
- Williams, P.W., King, D.N.T., Zhao, J.-X., and Collerson, K.D., 2005, Late Pleistocene to Holocene composite speleothem  $^{18}\text{O}$  and  $^{13}\text{C}$  chronologies from South Island, New Zealand--did a global Younger Dryas really exist?: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 230, p. 301-317.
- Winograd, I.J., Coplen, T.B., Landwehr, J.M., Riggs, A.C., Ludwig, K.R., Szabo, B.J., Kolesar, P.T., and Revesz, K.M., 1992, Continuous 500,000-Year Climate Record from Vein Calcite in Devils Hole, Nevada 10.1126/science.258.5080.255: *Science*, v. 258, p. 255-260.
- Woodhead, J., 2002, A simple method for obtaining highly accurate Pb isotope data by MC-ICP-MS: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 17, p. 1381-1385.
- Zhao, J.-x., Yu, K.-f., and Feng, Y.-x., 2009, High-precision  $^{238}\text{U}$ - $^{234}\text{U}$ - $^{230}\text{Th}$  disequilibrium dating of the recent past: a review: *Quaternary Geochronology*, v. 4, p. 423-433.
- Zou, H., 2007, *Quantitative Geochemistry*: London, Imperial College Press. 279 pp.